

# **Korrosions- und Verschleißeigenschaften neuartiger kohlenstoffhaltiger PVD-Schichten**

Vom Fachbereich Maschinenbau  
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Oliver Durst**

aus Groß-Gerau

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Christina Berger

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin

Tag der Einreichung: 24. Juni 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Oktober 2008

Darmstadt 2008



Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'D. Dürst'.

Darmstadt, den 5. November 2008





# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der TU-Darmstadt und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt.

Mein Dank gilt zunächst dem verstorbenen Leiter der Abteilung Oberflächentechnik und Korrosion, Herrn Dr.-Ing. Manfred Gugau, der mich für die Bearbeitung eines Forschungsthemas auf dem Gebiet der Oberflächentechnik und Korrosion begeistern konnte.

Herrn Dr.-Ing. Jörg Ellermeier danke ich für die gute Zusammenarbeit und die kontinuierliche Betreuung während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und die Durchsicht meiner Arbeit. Herrn Dr.-Ing. Torsten Troßmann danke ich für die stete Bereitschaft zur fachlichen Unterstützung und Diskussion.

Der Leiterin des Instituts für Werkstoffkunde der TU-Darmstadt und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt, Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Berger danke ich für die Schaffung der Voraussetzungen zur Durchführung meiner Arbeit, für die freundliche Übernahme des Hauptreferates und die Diskussion meiner Arbeit. Frau Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin, Leiterin des Instituts für Oberflächentechnik der RWTH Aachen, sei für die Übernahme des Koreferates gedankt. Ebenso danke ich den Kollegen Raphael Weiß, Nico Goebbels und Nazlim Bagcivan vom Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung.

Allen Studenten, die durch die Bearbeitung von Studien- oder Diplomarbeiten ihre Beiträge geleistet haben (Ariane Bürger, Christian Steiner, Christian Krauß, Silke Weber, Simone Weiß, Armin Keiper, Sven Siefert, Daniel Will, Karin Dallinger, Mathias Ganzmann, Timo Gerhardt, Matthias Foitzik, Khatir Boudjelthia, Uwe Mensler, Alexander Gloss) einschließlich der jetzigen Kollegin Katharina Wagner, und vor allem meinen studentischen Hilfskräften Claudia Stahl und Agne Holusa, die viele der für diese Arbeit notwendigen Versuche durchgeführt haben, möchte ich ebenfalls danken.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen und Mitarbeitern des Fachgebietes und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt, die einen Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit geleistet haben.

Ein wesentlicher Teil der in dieser Arbeit dargestellten Forschungsergebnisse wurde im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsvorhabens erarbeitet. Das Forschungsvorhaben (14866 N) der Forschungsvereinigung „Forschungskuratorium Maschinenbau“ (FKM) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dem Bundesministerium, der AiF sowie der FKM sei für die Förderung und die finanzielle Unterstützung gedankt.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich in meinen Aktivitäten immer gefördert und meine Ausbildung ermöglicht haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Anforderungen an den modernen Produktlebenszyklus .....	1
1.2 Anforderungen an das Produkt Pumpe .....	2
1.3 Aktuell eingesetzte Werkstoffe in Pumpen .....	2
1.4 Neue Werkstoffe für Pumpen .....	3
1.5 Ziel der durchgeführten Untersuchungen .....	5
<b>2 Stand von Forschung und Technik .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Tribologie .....	7
2.1.2 Korrosion .....	10
2.1.3 Hertzsche Pressung .....	14
2.1.4 PVD- und PECVD-Schichten .....	15
2.1.5 Einteilung der Kohlenstoffschichten .....	21
2.1.6 Grafitisierung amorpher Kohlenstoffschichten .....	23
2.1.7 Überblick über bislang eingesetzte Pumpenwerkstoffe .....	25
2.1.8 Einsatz von PVD-Schichten am Beispiel einer Kreiselpumpe .....	27
<b>2.2 Verschleißuntersuchungen an PVD- und PECVD-Schichten .....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Untersuchung von Transferschichten .....	30
2.2.2 Einfluss des Wasserstoffgehalts der Schicht .....	32
2.2.3 Einfluss verschiedener Zwischenmedien .....	35
2.2.4 Einfluss der Luftfeuchtigkeit .....	36
2.2.5 Einfluss der Atmosphäre .....	37
2.2.6 Einfluss einer Plasmanitrierung .....	39
2.2.7 Silizium-Dotierungen in gradierten Zirkoniumkarbidschichten .....	40
2.2.8 Gradierte Zirkoniumkarbidschichten im geschmierten Reibkontakt .....	40
<b>2.3 Korrosionsuntersuchungen an PVD- und PECVD-Schichten .....</b>	<b>42</b>
2.3.1 Korrosionsuntersuchungen an Titannitrid und Chromaluminiumnitrid .....	42
2.3.2 Einfluss der Vorbehandlung .....	43
2.3.3 Einfluss der Oberflächenrauigkeit .....	44
2.3.4 Einfluss einer Plasmanitrierung .....	45
<b>2.4 Komplexbeanspruchung durch Erosion und Korrosion .....</b>	<b>46</b>
2.4.1 Erosion gradiertter Zirkoniumkarbidschichten .....	46

---

2.4.2	Erosions-Verschleißprüfstände.....	46
2.4.3	Erosionskorrosion an unbeschichteten Werkstoffen.....	48
2.4.4	Erosionskorrosion an PVD- und PECVD-Schichten .....	49
<b>3</b>	<b>Grundcharakterisierung der Werkstoffverbunde .....</b>	<b>53</b>
3.1	Gradierte Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten .....	53
3.2	Schichtwerkstoffe.....	54
3.2.1	Zirkonium.....	55
3.2.2	Chrom.....	55
3.2.3	Kohlenstoff.....	55
3.3	Grundwerkstoff.....	56
3.4	Untersuchte Werkstoffverbunde .....	57
3.5	Morphologischer Schichtaufbau .....	58
3.6	Schichthaftung .....	63
3.6.1	Ergebnisse der Haftklassenbestimmung und Scratchtests.....	64
3.6.2	Bewertung der Haftung.....	68
3.7	Exemplarische Analyse der Schicht-Elementverteilung.....	69
<b>4</b>	<b>Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>72</b>
4.1	Polarisationsversuche .....	72
4.1.1	Theoretische Grundlagen .....	73
4.1.2	Versuchsparemeter .....	76
4.2	Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche .....	77
4.2.1	Versuchsandordnung .....	78
4.2.2	Versuchsparemeter .....	79
4.2.3	Hertzsche Pressung .....	79
4.2.4	Auswertung der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche .....	80
4.3	Erosionskorrosionsversuche .....	85
4.3.1	Erosions-Korrosions-Versuchsstand .....	85
4.3.2	Versuchsparemeter .....	88
4.3.3	Auswertung.....	88
4.4	Metallographie .....	89
4.5	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen .....	89
<b>5</b>	<b>Korrosionsversuche .....</b>	<b>91</b>
5.1	Polarisationsversuche .....	91
5.1.1	Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht.....	91

5.1.2	Gradierte Zirkoniumkarbidschichten und gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen .....	93
5.1.3	Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Zirkoniumzwischenlagen .....	96
5.1.4	Industrielle DLC-Schichten.....	103
5.1.5	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten .....	108
5.1.6	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten auf höher legierten Stählen .....	113
5.1.7	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten .....	117
5.1.8	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage .....	119
<b>5.2</b>	<b>Einfluss der Plasmanitrierung auf das Korrosionsverhalten .....</b>	<b>124</b>
5.2.1	Ergebnisse der Messungen des freien Korrosionspotenzials.....	124
5.2.2	Bestimmung der Korrosionsstromdichten .....	125
5.2.3	Bewertung des Einflusses der Plasmanitrierung .....	127
<b>5.3</b>	<b>Flächenverhältnis im Polarisationsversuch .....</b>	<b>128</b>
<b>5.4</b>	<b>Zusammenfassung Korrosionsversuche.....</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche .....</b>	<b>134</b>
<b>6.1</b>	<b>Untersuchung des Verschleißmechanismus.....</b>	<b>134</b>
6.1.1	Versuche über 100.000 Zyklen .....	134
6.1.2	Kurzzeitversuche mit Analyse im Rasterelektronenmikroskop .....	137
6.1.3	Bewertung des Verschleißmechanismus .....	142
<b>6.2</b>	<b>Einfluss der Probentemperatur.....</b>	<b>143</b>
6.2.1	Reibwert.....	144
6.2.2	Verschleiß .....	148
6.2.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	150
6.2.4	Bewertung des Temperatureinflusses .....	153
<b>6.3</b>	<b>Einfluss des Zwischenmediums .....</b>	<b>154</b>
6.3.1	Reibwert.....	155
6.3.2	Verschleiß .....	158
6.3.3	Bewertung des Zwischenmediumseinflusses.....	160
<b>6.4</b>	<b>Einfluss des Wasserstoffgehalts der Schicht.....</b>	<b>161</b>
6.4.1	Reibwert.....	162
6.4.2	Verschleiß .....	164
6.4.3	Bewertung des Einflusses des Wasserstoffgehalts.....	166
<b>6.5</b>	<b>Einfluss des Gegenkörpermaterials .....</b>	<b>168</b>
6.5.1	Reibwert.....	168

---

6.5.2 Verschleiß.....	169
6.5.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen .....	171
6.5.4 Bewertung des Einflusses des Gegenkörpermateri- als .....	172
<b>6.6 Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoff-Decklagen .....</b>	<b>172</b>
6.6.1 Reibwert .....	173
6.6.2 Verschleiß.....	176
6.6.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	178
6.6.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen .....	181
6.6.5 Bewertung unterschiedlicher Kohlenstoff-Decklagen .....	183
<b>6.7 Zusammenfassung Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche .....</b>	<b>184</b>
<b>7 Erosions-Korrosions-Versuche .....</b>	<b>188</b>
<b>7.1 Versuchsergebnisse.....</b>	<b>188</b>
7.1.1 Korrosionseinfluss .....	188
7.1.2 Erosionseinfluss .....	196
7.1.3 Korund-Verschleiß.....	198
<b>7.2 Zusammenfassung .....</b>	<b>199</b>
<b>7.3 Ausblick.....</b>	<b>201</b>
<b>8 Bewertungsmatrix.....</b>	<b>203</b>
<b>9 Zusammenfassung .....</b>	<b>204</b>
<b>10 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>210</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a.D.	anno Domini
a-C (aC)	amorpher Kohlenstoff
a-C:H	wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:X	modifizierte metallhaltige Kohlenstoffschichten
a-C:Me	metallhaltiger amorpher Kohlenstoff
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Aluminium
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
B	Bor
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
CaCl <sub>2</sub>	Kalziumchlorid
Cl	Chlor
cm <sup>2</sup>	Quadratcentimeter
Co	Kobalt
Cr	Chrom
CrCg	Chromkarbid gradiert
CrCg-aC-H-MI	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage
CrCg-aC-MI	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht
CrCN	Chromkarbonitrid
CrN	Chromnitrid
Cu	Kupfer
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Gleichstrom (direct current)
DIN	Deutsches Institut für Normung eV
DLC	Diamond Like Carbon
d <sub>p</sub>	Durchmesser der Verschleißspur an der Kugel längs zur Gleitrichtung
d <sub>q</sub>	Durchmesser der Verschleißspur an der Kugel quer zur Gleitrichtung
E	Elastizitätsmodul
E	Potenzial
e <sup>-</sup>	Elektron
E <sub>A</sub>	Aktivierungspotenzial
E <sub>D</sub>	Durchbruchspotenzial
EDX	Energiedispersive Elementanalyse
E <sub>FKP</sub>	freies Korrosionspotenzial
E <sub>K</sub>	Korrosionspotenzial
EN	Europäische Norm
E <sub>P</sub>	Passivierungspotenzial
etc.	et cetera (und so weiter)
eV	Elektronenvolt
F	Faradaysche Konstante
f	Frequenz
Fe	Eisen
FES	Funken-Emissions-Spektralanalyse

FKP	freies Korrosionspotenzial
$F_N$	Normalkraft/Last
g	Gramm
g/l	Gramm pro Liter
GDOS	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal ( $10^9$ Pascal)
h	Stunde
H	Wasserstoff
$H^+$	Wasserstoffion
H <sub>2</sub> O	Wasser
hex.	hexagonal
HF	Hochfrequenz
HSS	High Speed Steel (Schnellarbeitsstahl)
HV	Vickershärte
Hz	Hertz (Einheit der Frequenz)
i	Stromdichte
$i_0$	Korrosionsstromdichte
$I_a$	anodischer Strom
$i_A$	Passiv-Stromdichte
$i_D$	Stromdichte im Durchbruchspotenzial
$I_k$	kathodischer Strom
$i_P$	Passivierungs-Stromdichte
ISO	International Organization for Standardization
k	Verschleißkoeffizient
K	Kelvin (Temperatur)
k.A.	keine Angabe
kfz	kubisch flächenzentriert
kg	Kilogramm
krz	kubisch raumzentriert
kW	Kilowatt
l	Liter
lg	dekadischer Logarithmus
m	Meter
M	molare Masse
mA/cm <sup>2</sup>	Milliampère pro Quadratzentimeter, Stromdichte
Me	Metall
Me <sup>n+</sup>	n-fach positiv geladenes Metallion
Mg	Magnesium
mg	Milligramm
MgCl <sub>2</sub>	Magnesiumchlorid
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min	Minuten
min <sup>-1</sup>	Umdrehungen pro Minute
MI	Multilayer
MI-Cr	Multilayer mit Chromzwischenlagen
MI-Zr	Multilayer mit Zirkoniumzwischenlagen



---

mm	Millimeter
mm <sup>3</sup>	Kubikmillimeter
Mn	Mangan
MnS	Mangansulfid
Mo	Molybdän
MPa	Megapascal
mPas	Millipascalsekunde (dynamische Viskosität)
MSIP	Magnetron Sputtering Ion Plating
mV <sub>H</sub>	Millivolt, Potenzial bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode
Mw	künstliches Meerwasser nach DIN 50905
N	Stickstoff
N	Newton (SI-Einheit der Kraft)
n.v.	nicht vorhanden
Na	Natrium
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO <sub>3</sub>	Natriumhydrogenkarbonat
Ni	Nickel
nm	Nanometer
O	Sauerstoff
O <sub>2</sub>	Sauerstoff-Molekül
OH <sup>-</sup>	Hydroxid-Ion
Pa	Pascal (N/m <sup>2</sup> ) SI-Einheit des Drucks
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer (Fluorokunststoff)
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
pm	Pikometer
p <sub>max</sub>	Hertzsche Pressung
PP	Polypropylen (Kunststoff)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Fluorokunststoff)
PVD	Physical Vapor Deposition
PVDF	Polyvinylidenfluorid (Fluorokunststoff)
Q	Ladung
R	Kugelradius
R'	Kugelsatzradius entspricht in etwa dem Kugelradius mit Abplattung
r.F.	relative Feuchte (Luftfeuchtigkeit)
R <sub>a</sub>	arithmetischer Mittenrauwert (mittlere Rautiefe)
Ref	einfach gradierte Referenzschicht
REM	Rasterelektronenmikroskop
R <sub>m</sub>	Zugfestigkeit
R <sub>z</sub>	maximale Rauheitsprofilhöhe
s	Sekunden
S	Schwefel
S/m	Siemens pro Meter
Si	Silizium
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliziumnitrid
SiC	Siliziumkarbid
SRV	Schwing-Reib-Verschleiß

T	Temperatur
t	Zeit
ta-C	tetraedrisch amorpher Kohlenstoff
ta-C:H	wasserstoffhaltiger tetraedrischer amorpher Kohlenstoff
Ti	Titan
TiBN	Titanbornitrid
TiN	Titannitrid
UHMPE	Ultrahochmolekulares Polyethylen (Kunststoff)
v	Geschwindigkeit
V1	42CrMo4 vergütet auf 730 HV0,3
VDA	Verband der Automobilindustrie
VDI	Verein Deutsche Ingenieure
VP	42CrMo4 plasmanitriert auf 820 HV0,3
$v_r$	Radialgeschwindigkeit
$v_t$	Tangentialgeschwindigkeit
W	Wolfram
$W_q$	planimetrischer Verschleiß (Probenverschleiß im Spurprofil)
$W_{V\text{ ges}}$	volumetrischer Gesamtverschleiß
$W_{V,\text{Kugel}}$	volumetrischer Kugelverschleiß
$W_{V,\text{Probe}}$	volumetrischer Probenverschleiß
XPS	Röntgeninduzierte-Fotoelektronen-Spektroskopie
z	Ladungszahl von Metallionen
Zr	Zirkonium
ZrCg	Zirkoniumkarbid gradiert
ZrCg-aC-MI	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht
Ø	Durchmesser
%	Prozent
% r.F.	Prozent relative Luftfeuchtigkeit
°	Grad (Winkel)
°C	Grad Celsius (Temperatur)
$\mu$	Reibwert
$\mu\text{A}$	Mikroamperé
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\mu\text{m}^2$	Quadratmikrometer
$\mu\text{m}^3$	Kubikmikrometer
$\Delta x$	Schwingweite (Hub) der Bewegung
$\pi$	Pi (Verhältnis von Umfang zu Durchmesser eines Kreises)
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\rho$	Dichte
1.4301	X5CrNi18-10 (Austenit)
1.4404	X2CrNiMo17-12-2 (Austenit)
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3 (Duplexstahl)
1.4529	X1NiCrMoCuN25-20-6 (Vollaustenit)
42CrMo4	Vergütungsstahl 1.7225
100Cr6	Wälzlagerstahl 1.3505
100x	100-fach vergrößert

## Kurzfassung

Ziel der durchgeführten Untersuchungen war die Charakterisierung des Korrosions- und Verschleißverhaltens gradierter Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten auf niedriglegiertem Stahl mit tribologischen und elektrochemischen Versuchsmethoden. Dies diente der Klärung der Schädigungsmechanismen und der Weiterentwicklung der Schichten zur Anpassung des Eigenschaftsprofils an den Einsatz in mediumsberührten Bereichen von Pumpen. Die so optimierten Schichten sollten abschließend in einem neu zu entwickelnden Erosions-Korrosions-Versuchsstand unter anwendungsnahen Bedingungen vergleichend untersucht werden. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde eine Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten PVD-beschichteter niedriglegierter Stähle in Pumpen angestrebt.

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass der Einsatz PVD-beschichteter niedriglegierter Stähle in mediumsberührten Bereichen von Pumpen abhängig von Medium und Einsatzbedingungen möglich ist. Zu Beginn der Schichtentwicklung wurden bei ca. 3 µm dicken Schichten in Polarisationsversuchen noch zahlreiche Korrosionsstellen und hohe Stromdichten festgestellt. Am Ende der Schichtentwicklung standen 10 µm dicke Multilayer-Schichten, die unter den gewählten Versuchsbedingungen im Polarisationsversuch nur sehr geringe Stromdichten ergaben und nach dem Versuch keine Korrosionsstellen mehr aufwiesen. Für den konkreten Einsatzfall muss jedoch die Korrosivität des Mediums und aufgrund der Zeitabhängigkeit von Korrosionsprozessen auch das Verhalten bei längerem Kontakt mit einem korrosiven Medium, wie er beim Einsatz in Pumpen typisch ist, berücksichtigt und die Schichtentwicklung eventuell dahingehend weiter voran getrieben werden.

Die Reibungs- und Verschleißeigenschaften im mediumsgeschmierten Reibkontakt sind ebenfalls vielversprechend. Die entwickelten Schichten verbessern sowohl unter betriebsähnlichen Bedingungen als auch bei störfallbedingter Mangelschmierung das Reibungs- und Verschleißverhalten gegenüber unbeschichtetem Stahl. Sie reduzieren gemäß den durchgeführten Untersuchungen abhängig von der Beanspruchung den Reibwert und bieten einen sehr guten Verschleißschutz.

Weiterhin wurde unter Einsatz eines neu entwickelten Erosions-Korrosions-Versuchsstandes eine Erosions-Korrosions-Beanspruchung erfolgreich nachgestellt. Dabei wurde bei den entwickelten 10 µm dicken Schichten, die im Polarisationsversuch ein sehr gutes Korrosionsverhalten aufwiesen, Prallverschleiß an Schichtfehlern in Verbindung mit Korrosion festgestellt. Daher ist der Einsatz unter vergleichbaren Bedingungen, wenn sehr harte Partikel in korrosivem Medium auf die Oberfläche prallen, noch nicht zu empfehlen. Aber es ist Entwicklungspotenzial vorhanden, so dass bei Vermeidung der den Prallverschleiß bedingenden Schichtfehler auch hier ein Einsatz möglich erscheint. Außerdem könnte die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten unter eher furchendem abrasivem Verschleiß bei tangentialer Strömung, wie sie für die Zukunft geplant ist, eine bessere Eignung der Schichten für diese Bedingungen ergeben.



# 1 Einleitung

Seit von Menschen technische Hilfsmittel hergestellt und eingesetzt werden, ist ein den technischen Anforderungen des jeweiligen Einsatzfalles gerecht werdendes Produktdesign ein fundamentales Ziel. Beispielsweise waren schon Feuersteinmesser nach den damaligen technischen Maßstäben hoch entwickelte und an die jeweiligen Anforderungen hervorragend angepasste technische Entwicklungen, die intuitiv dem Prinzip eines optimierten Produktdesigns folgten. Zu den rein technischen Anforderungen wie guter Funktionalität und hoher Lebensdauer, die zunächst im Vordergrund standen, kamen im Laufe der Zeit weitere hinzu, wie etwa Ergonomie und ein optisch ansprechendes Design. Am Ende dieser Entwicklung sieht sich der moderne Ingenieur neben den genannten Anforderungen weiteren wichtigen Anforderungen gegenüber, die besonders im Laufe des vergangenen Jahrhunderts an Bedeutung gewonnen haben. Dazu zählen eine hohe Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit der Produkte bei gleichzeitiger Schonung der Ressourcen.

## 1.1 Anforderungen an den modernen Produktlebenszyklus

Die Anforderungen an neue Produkte beziehen sich daher nicht mehr nur auf den Einsatz der Produkte sondern betreffen vielmehr den gesamten Produktlebenszyklus aus Entwicklung – Fertigung – Montage – Einsatz – Entsorgung/Rezyklierung. Besonders in Zeiten des Klimawandels, stetig wachsender Weltbevölkerung und begrenzter Rohstoffe und Energie ist ein effektiver Einsatz dieser Ressourcen unabdingbar. Dazu kommt die Forderung nach einem wirtschaftlichen Einsatz der Produkte. Das bedeutet, dass die Produkte von heute geringe Fertigungskosten, hohe Lebensdauer, optimale Funktionalität und einfache Rezyklierbarkeit bei gleichzeitig geringem Aufwand an Energie, Rohstoffen und Hilfsstoffen über den gesamten Produktlebenszyklus gewährleisten müssen.

Für technische Anwendungen sehr wichtige Eigenschaften sind die Reibeigenschaften, die Verschleiß- und die Korrosionsbeständigkeit. Sie bestimmen ganz wesentlich Lebensdauer, Funktionalität sowie Energie- und Hilfsstoffbedarf während des Produktlebenszykluses. So vermindert ein geringer Reibungskoeffizient bei aufeinander reibenden Oberflächen, wie sie in nahezu allen mechanisch-technischen Systemen vorkommen, nicht nur den Energiebedarf im Betrieb sondern reduziert auch den Einsatz von Hilfsstoffen wie Kühl- und Schmierstoffen. Dies schont die Ressourcen und damit auch die Umwelt. Gleichzeitig wird der mechanische Verschleiß reduziert. Dies erhält die Funktionalität und verlängert die Lebensdauer.

Das Verhalten von Bauteilen unter korrosiver Beanspruchung wiederum spielt nicht nur beim bestimmungsgemäßen Einsatz, sondern schon bei Fertigung, Montage und Lagerung eine entscheidende Rolle. Bereits hierbei kann es zu einer erheblichen Wertminderung und zur Einschränkung der Funktionalität kommen, die letztendlich ein frühzeitiges Versagen und den Ersatz der Bauteile mit entsprechender Beanspruchung sämtlicher Ressourcen (Energie, Rohstoffe, Belastung der Umwelt durch Rezyklierung/Entsorgung)

erforderlich machen kann. Auch während des bestimmungsgemäßen Einsatzes beeinträchtigt ein korrosiver Angriff ebenso wie Verschleiß die Funktionalität und den Wirkungsgrad und kann die Lebensdauer verkürzen.

## **1.2 Anforderungen an das Produkt Pumpe**

Moderne Pumpen sind Produkte, die in hohem Maße einer komplexen thermisch-mechanisch-korrosiven Beanspruchung unterworfen sind. Es gibt sie in verschiedensten Bauformen und Baugrößen, von der Kühlwasserpumpe im Pkw-Motor bis zur Erdölpumpe in einer Pipeline [1]. Sie unterliegen je nach Anwendungsgebiet neben der korrosiven Beanspruchung durch die geförderten Medien auch Verschleißbeanspruchungen durch Erosion und Abrasion. Diese sind immer dann besonders hoch, wenn die geförderten Medien Feststoffanteile enthalten, wie es z.B. im Offshore-Bereich oder bei der Förderung von Kalksuspensionen in der Rauchgasentschwefelung der Fall ist [2]. Insbesondere wenn hohe Strömungsgeschwindigkeiten realisiert werden sollen, kommt eine weitere Belastung der Pumpen durch Kavitation hinzu. Typische Medien sind z.B. stark saure oder alkalische Prozessflüssigkeiten in der chemischen Industrie, chloridhaltiges und sehr korrosives Meerwasser im Offshore-Bereich, das auch feststoffbeladen sein kann (Sand), oder stark schwefelhaltige Medien wie z.B. in der Erdölindustrie.

Da Pumpen meist nur Komponenten in wesentlich größeren Prozessketten sind, für die Stillstandszeiten oft ganz erhebliche finanzielle Verluste bedeuten, kommt der Zuverlässigkeit und dem wirtschaftlichen und wartungsarmen Betrieb von Pumpen eine besonders große Bedeutung zu [2]. Beides kann durch Verschleiß und Korrosion maßgeblich beeinflusst werden.

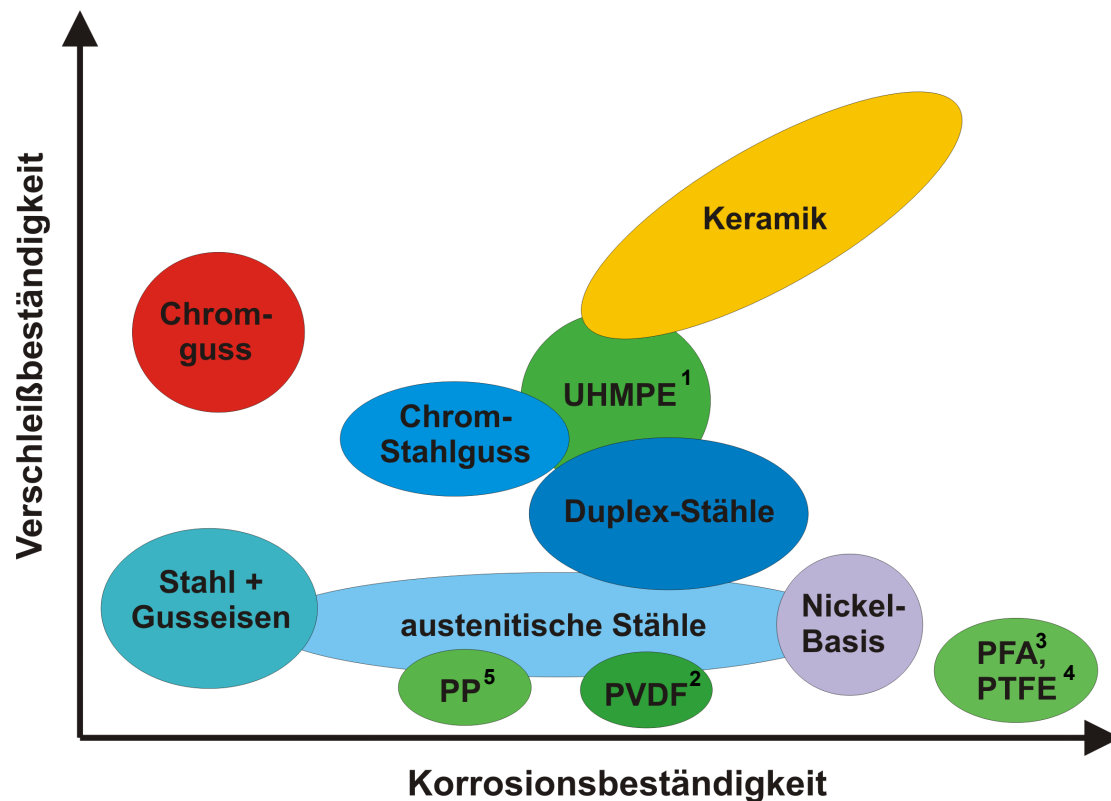
Die Minimierung von Reibung und Verschleiß bei gleichzeitig guter Korrosionsbeständigkeit der eingesetzten Materialien ist somit für die Erfüllung der Anforderungen an moderne Pumpen ein wichtiges Ziel.

## **1.3 Aktuell eingesetzte Werkstoffe in Pumpen**

Je nach Anforderung an die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit kommen im Pumpenbau verschiedenste Arten von Werkstoffen zum Einsatz. Denn diese müssen stets den geförderten Medien angepasst werden [3]. Im Pumpenbau üblich sind unter anderem niedrig- und hochlegierte Eisenbasislegierungen (Gusseisen und Stahlguss), Nickelbasislegierungen und Chromguss, Abb. 1. Aber auch verschiedene Kunststoffe und keramische Werkstoffe werden unter speziellen Einsatzbedingungen verwendet. Genauere Angaben zu den aktuell im Pumpenbau eingesetzten Werkstoffen sind in Kapitel 2.1.7 dargestellt.

Der Konstrukteur muss dabei neben den in Abb. 1 dargestellten Kenngrößen auch die mechanische Festigkeit, die Materialkosten sowie die werkstoffbedingten Fertigungskosten berücksichtigen. So sind keramische Werkstoffe zwar sehr verschleiß- und gleichzeitig auch äußerst korrosionsbeständig, jedoch ist ihre mechanische Festigkeit vor allem unter

Zugbeanspruchung und ihre Duktilität sehr gering. Darüber hinaus ist die Herstellung und Bearbeitung keramischer Werkstoffe sehr aufwändig und teuer.



<sup>1</sup> Ultrahochmolekulares Polyethylen

<sup>2</sup> Polyvinylidenfluorid (Fluorokunststoff)

<sup>3</sup> Perfluoralkoxy-Copolymer (Fluorokunststoff)

<sup>4</sup> Polytetrafluorethylen (Teflon)

<sup>5</sup> Polypropylen

Abb. 1: Einsatzbereiche verschiedener Materialien [2]

Kunststoffe sind dagegen sehr einfach und kostengünstig zu bearbeiten und besitzen je nach Zusammensetzung eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, haben aber meist nur eine geringe Festigkeit, Temperatur- und Verschleißbeständigkeit. Niedriglegierte und unlegierte Stähle sind ebenfalls gut zu bearbeiten, zeichnen sich durch eine hohe Härte, Festigkeit und sehr gute Verfügbarkeit aus, jedoch ist ihre Korrosionsbeständigkeit meist nur gering. Mit zunehmendem Legierungsgehalt an Chrom, Nickel und Molybdän nimmt vor allem die Korrosionsbeständigkeit der Stähle erheblich zu und auch die Verschleißbeständigkeit kann durch besondere Maßnahmen wie z.B. das Zulegieren von Wolfram, das harte Wolframkarbide bildet, gesteigert werden. In der Folge steigen jedoch auch die Materialkosten ganz erheblich an. Dies ist vor allem in den letzten Jahren zu einem wichtigen Faktor geworden, da durch das massive Wirtschaftswachstum in Asien, die Rohstoffkosten stark gestiegen sind.

## 1.4 Neue Werkstoffe für Pumpen

In diesem Spannungsfeld erscheint ein Material, dass geringe Material- und Herstellkosten und gute Verfügbarkeit besitzt, mit Standardwerkzeugen kostengünstig bearbeitet werden

kann und dennoch im Einsatz eine hohe Härte und Festigkeit bei gleichzeitig guter Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aufweist als äußerst lohnendes Ziel.

Ein Werkstoff der all diese Eigenschaften in sich vereint wurde leider bislang noch nicht entwickelt. Jedoch könnte die Kombination einer Beschichtung mit einem geeigneten Grundwerkstoff das Feld der Möglichkeiten deutlich erweitern. So bieten moderne Vakuum-Verfahren zur Abscheidung wenige Mikrometer dicker und äußerst verschleiß- und korrosionsbeständiger PVD-Schichten (PVD = Physical Vapour Deposition) die Möglichkeit kostengünstige niedriglegierte Stahlwerkstoffe zu beschichten. Bei dieser Kombination liefert der Grundwerkstoff Stahl die Festigkeit und Formbeständigkeit und die PVD-Schicht sorgt für eine gute Korrosions- und Verschleißbeständigkeit. Ein solcher Werkstoffverbund aus niedriglegiertem Stahl und PVD-Schicht kann mittlerweile aufgrund der gestiegenen Kosten für hochlegierte Stähle und der gesunkenen Preise für PVD-Beschichtungen in Summe günstiger sein als ein hochlegierter Werkstoff.

PVD-Verfahren an sich sind nicht neu, sie haben sich im Laufe der 1990er Jahre vor allem für die Werkzeugbeschichtung mit Hartstoffschichten, wie z.B. goldfarbenem Titannitrid auf Bohrern und Drehmeißeln, etabliert [4]. Diese einphasigen Hartstoffschichten meist auf Nitridbasis weisen eine hohe Härte und Verschleißbeständigkeit auf und können bei Temperaturen um 200 °C auf gehärteten Werkzeugstählen aufgebracht werden. Allerdings ergeben sich im Kontakt mit einem Reibpartner hohe Reibwerte zwischen 0,4 und 0,7. Die Schichten besitzen meist hohe Druckeigenspannungen, die z.B. unter erosiven Verschleißbedingungen (feststoffbeladene strömende Medien wie in Pumpen) zur Schichtablösung führen können [5]. Hinzu kommt, dass für Bauteilbeschichtungen, wie sie beispielsweise im Pumpenbau nötig wären, aufgrund der möglicherweise großen Bauteilverformungen eine hohe Duktilität der Schichten erforderlich ist. Die Beschichtungen müssen bei wiederholten mechanischen Beanspruchungen den Formänderungen des Grundwerkstoffs ohne Rissbildung folgen können.

Neuartige Schichtsysteme, die in vielerlei Hinsicht ganz hervorragende Eigenschaften aufweisen, sind wasserstoffhaltige gradierte Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten. Die Verbindung zum metallischen Grundwerkstoff stellt eine reine Zirkonium- oder Chromschicht her. Darauf aufbauend wird dem Metall während der Abscheidung zunehmend Kohlenstoff zugegeben, so dass an der Oberfläche eine hoch kohlenstoffhaltige Schicht mit diamantähnlichen Eigenschaften vorliegt. Bei der Abscheidung mittels kohlenwasserstoffhaltigem Reaktivgas wird auch Wasserstoff in die Schicht eingebaut, der einen wesentlichen Einfluss auf den Reibwert besitzt. Metallfreie auch als DLC-Schichten (Diamond Like Carbon) bezeichnete wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten sind für ihre sehr geringen Reibwerte bekannt [6].

Ausgehend von der Grundwerkstoffoberfläche sind diese Schichten zunächst eher weich. In ihrer Mitte ergibt sich ein stöchiometrisches Verhältnis von Zirkonium bzw. Chrom zu Kohlenstoff, das zu reinem Karbid führt, welches eine sehr hohe Härte besitzt. Darüber



werden die Schicht wieder weicher und ähneln den angesprochenen DLC-Schichten. Insgesamt ergibt sich ein fließender Übergang vom metallischen Grundwerkstoff zur Hartstoffphase und zur weicheren kohlenstoffreichen Decklage mit sehr guter Haftung. Durch die weichere Kohlenstoff-Decklage werden im Reibkontakt Einlaufvorgänge ermöglicht, die zum einen zu einer Einebnung der Oberfläche und damit geringerer Reibung führen und zum anderen das selbsttätige Einstellen einer zum Gegenkörper passenden Härte der Schicht erlauben [7].

Gradierte Zirkoniumkarbidschichten besitzen eine sehr hohe Duktilität, so dass z.B. schon ein Einsatz als Beschichtung auf Wälzlagerstahl in Hybrid-Wälzlagern mit keramischen Kugeln erfolgreich erprobt wurde [8]. Ein weiterer großer Vorteil dieser Art von Beschichtungen ist, dass sehr geringe Beschichtungstemperaturen um 160 °C möglich sind. Dies ist besonders bei der Bauteilbeschichtung wichtig, da hier große Temperaturänderungen zu Verzug führen können. Des Weiteren ermöglicht dies das Beschichten temperaturempfindlicher Werkstoffe, wie z.B. vergüteter Stähle, die nach dem Härten eine Wärmebehandlung (Anlassen) bei niedrigen Temperaturen erfahren [9].

Um durch eine Beschichtung für unedle Werkstoffe wie Vergütungsstähle einen ausreichenden Korrosionsschutz zu erreichen, muss vor allem ein Vordringen des Korrosions-elektrolyten zum Grundwerkstoff verhindert werden. Im Allgemeinen besitzen PVD-Schichten stets eine gewisse Mediumsdurchlässigkeit infolge von Mikroporositäten und Schichtfehlern. Besonders Kristallitgrenzen bei kolumnarer Schichtstruktur sind dafür anfällig. Ein Vorteil von gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten ist die teilweise amorphe Struktur. Von dieser ist anzunehmen, dass sie die Mediumsdurchlässigkeit verringert und so das Korrosionsschutz-Potenzial der Schichten erhöht.

## **1.5 Ziel der durchgeführten Untersuchungen**

Der Einsatz PVD-beschichteter Werkstoffe in mediumsberührten Bereichen von Pumpen kann unter verschiedenen Aspekten erfolgen. Zum einen können mit Strömung beaufschlagte Oberflächen PVD-beschichtet werden. Bei Anwesenheit von Partikeln in der Strömung kann es zu erosiv-korrosivem Verschleiß kommen, bei dem sich Korrosion und Erosion gegenseitig verstärken [10, 11, 12, 13, 14]. Zum anderen können aber auch mediumsgeschmierte Reibkontakte, wie z.B. Gleitlager oder Gleitringdichtungen, als PVD-beschichtete Bauteile ausgeführt werden. In diesem Fall stellen besonders Betriebsstörungen, die einen Mangel an schmierendem Medium herbeiführen, eine hohe Beanspruchung dar, der die eingesetzten Werkstoffverbunde widerstehen müssen. Unter diesem Aspekt sind sowohl die Korrosions- als auch die Reibungs- und Verschleißseigenschaften PVD-beschichteter Werkstoffe bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen und der Einfluss der Struktur und Zusammensetzung der Schicht auf eben diese von Bedeutung.

Aufgrund des neuartigen Charakters des Werkstoffverbunds aus gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten und niedriglegiertem Stahl und des neuen Anwendungs-

ziels in mediumsberührten Bereichen von Pumpen liegen bislang noch keine gesicherten Erkenntnisse über das Korrosions- und Verschleißverhalten unter den oben beschriebenen Bedingungen vor. Im Rahmen dieser Dissertation sollen daher gradierte Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten auf niedriglegiertem Stahl mit tribologischen und elektrochemischen Versuchsmethoden charakterisiert werden, um die tribologischen und korrosiven Eigenschaften zu ermitteln. Dies dient der Weiterentwicklung der Schichten und der Anpassung des Eigenschaftsprofils an den Einsatz in mediumsberührten Bereichen von Pumpen. Die so optimierten Schichten sollen abschließend in einem neu zu entwickelnden Erosions-Korrosions-Versuchsstand unter anwendungsnahen Bedingungen vergleichend untersucht werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen soll der Klärung der Schädigungsmechanismen und der Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten PVD-beschichteter niedriglegierter Stähle in Pumpen dienen.

## 2 Stand von Forschung und Technik

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Begriffe erläutert, die zum Verständnis der Arbeit und der Vorgehensweise nötig sind. Dabei geht es u.a. um die Bereiche Tribologie und Korrosion. Darauf folgend werden bisherige Ergebnisse zu Korrosions- und Verschleißuntersuchungen an PVD-Schichten und PECVD-Schichten, die in ihren Eigenschaften den PVD-Schichten ähnlich sind, zusammengefasst sowie Untersuchungen zur Komplexbeanspruchung durch Erosion und Korrosion vorgestellt.

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Tribologie

Der Begriff Tribologie (von griechisch tribo = reiben und logia = Lehre) wird seit 1966 für die Wissenschaft von Reibung und Verschleiß verwendet [15]. Dabei ist Verschleiß gemäß der 1997 wegen fehlender turnusmäßiger Überarbeitung zurückgezogenen Norm DIN 50320 definiert als „der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers“ [16]. Die Tribologie beschränkt sich hierbei nicht nur auf die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Reibpartnern, sondern umfasst auch die Entwicklung von Technologien zur Optimierung des Reibungs- und Verschleißverhaltens.

Um das Reibungs- und Verschleißverhalten beurteilen zu können, muss immer das gesamte tribologische System, bestehend aus Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff und Umgebungsmedium betrachtet werden, Abb. 2.

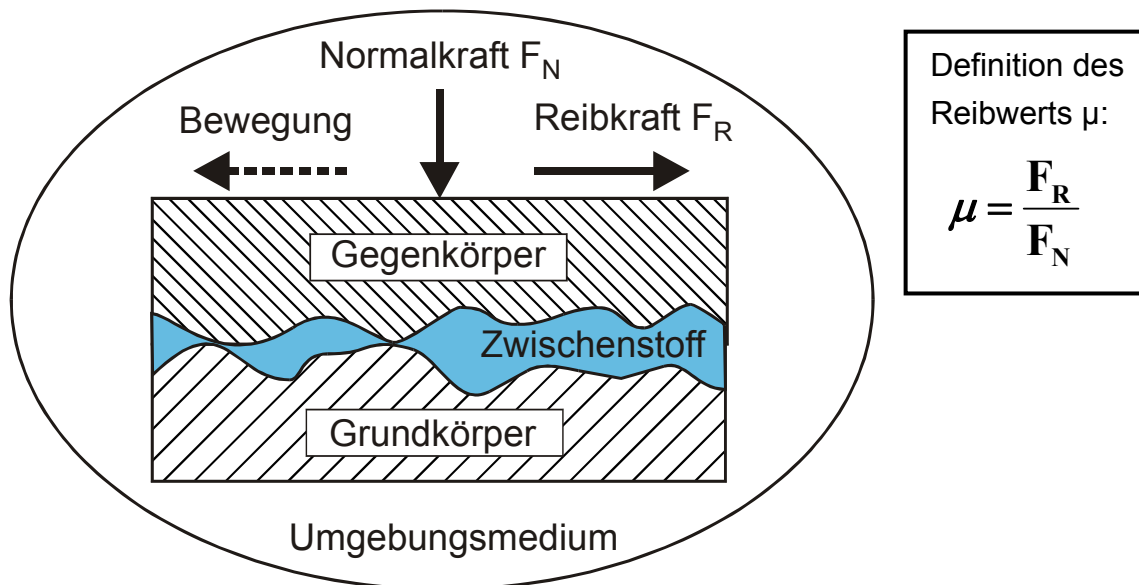


Abb. 2: Tribosystem gemäß DIN 50320

Eine Beurteilung der einzelnen Reibpartner für sich ist nicht möglich. Das Verschleißgebiet kann gemäß DIN 50320 auf verschiedene Arten eingeteilt werden. Zum einen nach der dem Verschleiß zugrunde liegenden Bewegungsform, namentlich Gleiten, Rollen, Stoßen, Strömen. Aus der Struktur des Tribosystems (Festkörper – Festkörper, Festkörper – Zwischenstoff – Festkörper, Festkörper – Flüssigkeit mit Partikeln etc.) ergibt sich in Kombination mit der Beanspruchung die Bewegungsform die Verschleißart. Trotz der großen Vielfalt an Verschleißarten die sich daraus ergeben, so kann dem Verschleiß doch stets einer oder mehrere der folgenden vier Verschleißmechanismen zugeordnet werden [16]:

**Adhäsion:**

Zu adhäsivem Verschleiß kommt es bei direktem Festkörperkontakt bei örtlich hohen Pressungen. Vor allem beim Reibkontakt zweier Metalle, werden durch den Reibvorgang Oberflächenschichten (Oxide, Verunreinigungen) entfernt, so dass sich die Metallgitter einander soweit annähern, dass atomare Bindungskräfte wirksam werden. Es kommt zu einer sogenannten Kaltverschweißung, die bei fortgesetzter Bewegung der Reibpartner zu einer mechanischen Trennung direkt in aber oftmals auch neben der kaltverschweißten Zone führt. Dies bewirkt wiederum einen Materialübertrag von einem auf den anderen Reibpartner oder ein komplettes Ablösen von Verschleißpartikeln. Sind diese härter als die beiden Reibpartner so kommt es zu Abrasion. Je ähnlicher die Reibpartner sich in ihrer kristallografischen Gitterstruktur sind, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten von adhäsivem Verschleiß [17]. Dennoch ist er nicht auf den rein metallischen Reibkontakt beschränkt, so kann es z.B. auch zwischen keramischen und metallischen Werkstoffen zu Adhäsion und Materialübertrag kommen.

**Abrasion:**

Abrasiver Verschleiß tritt vornehmlich beim Reibkontakt eines härteren mit einem weicheeren Körper auf, z.B. beim Reibkontakt Metall - Mineral. Er wird auch als Eindring- oder Furchungverschleiß bezeichnet. Zu abrasivem Drittkörper-Verschleiß kommt es wenn relativ zu den beiden reibenden Körpern härtere Partikel (im Sinne von „Sand im Getriebe“) in den Reibkontakt geraten. In beiden Fällen dringt der härtere in den weicheeren Körper ein und schneidet regelrecht Material aus diesem heraus [17]. Durch dieses Mikrospannen, auch als Mikropflügen bezeichnet, wird mechanisch Material abgetragen. Riefen und Furchen sind die Folge. Handelt es sich bei dem abgetragenen Material um harte Partikel, wie beispielsweise Teile einer Oxid- oder Hartstoffschicht, so kann dies wiederum zu abrasivem Drittkörper-Verschleiß führen.

**Oberflächenzerrüttung:**

Eine wiederholte plastische Verformung im Reibkontakt führt nach einiger Zeit zu Werkstoffermüdung. Die Duktilität und das plastische Verformungsvermögen des Werkstoffs werden herabgesetzt und es kommt zu Rissen, die bei weiterer mechanischer Beanspruchung zu Materialabtrennungen im Kontaktbereich führen. Da bei einem Kontakt Kugel – Ebene infolge die größte Vergleichsspannung in gewissem Abstand zur Oberfläche auftritt,

kommt es hierbei bevorzugt zur Grübchenbildung (Pitting). Besonders gefährdet sind fehlerbehaftete Werkstoff wie Stähle mit oxidischen Einschlüssen, die dann als innere Kerben wirken. Aber auch Werkstoffverbünde sind gefährdet, wenn das Interface Schicht – Grundwerkstoff in der durch hertzische Pressung höchstbeanspruchten Zone liegt.

### **Tribochemische Reaktionen:**

Kommt es in der Reibkontaktzone infolge Temperaturerhöhung oder mechanischer Aktivierung der Oberfläche zu chemischen oder elektrochemischen Reaktionen der Reibpartner mit dem Umgebungsmedium oder dem Zwischenstoff, ändert sich die Struktur der Oberflächenzone. Bei dadurch herabgesetzter Festigkeit kann es zu Materialablösungen aufgrund der oben beschriebenen anderen Verschleißmechanismen kommen. Dieser Verschleißmechanismus tritt z.B. beim Auftreten von Passungsrost in Erscheinung.

### **Erosion:**

Gemäß [13] kann eine weitere Verschleißart definiert werden, die der Struktur des Tribosystems in der Form Festkörper – Partikel – Flüssigkeit zugeordnet wird. Diese kann als hydroabrasiver Verschleiß bezeichnet werden, da dies den zugrunde liegenden Mechanismus gut beschreibt. In der 1997 wegen fehlender turnusmäßiger Überarbeitung zurückgezogenen Norm DIN 50320 wird jedoch der Begriff „Erosions-Verschleiß“ verwendet. Bei Erosion, die zu Erosions-Verschleiß führt, treffen in einer strömenden Flüssigkeit suspendierte harte Partikel in freier Anströmung wiederholt die Oberfläche des beanspruchten Körpers. Die Schädigung erfolgt durch eine Vielzahl von Einzelstößen hauptsächlich durch die Verschleißmechanismen Abrasion und Oberflächenzerrüttung. Welcher Verschleißmechanismus überwiegt hängt vom Winkel ab, unter dem die Partikel auftreffen. Bei flachem Winkel zur Oberfläche ist hauptsächlich Abrasion wirksam bei senkrechtem Auftreffen der Partikel, was auch als **Prallverschleiß** bezeichnet wird, wirkt hauptsächlich die Oberflächenzerrüttung. Adhäsion spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Handelt es sich bei der partikelhaltigen Flüssigkeit um ein korrosives Medium so kommt als weiterer Einflussfaktor die Korrosion hinzu. Überwiegt bei dieser kombinierten Beanspruchung die Korrosion so spricht DIN 50900 von **Erosionskorrosion**. Im folgenden soll der Begriff Erosion für den rein mechanischen Teil der Beanspruchung durch ein partikelbeladenes strömendes Medium verwendet werden und der Begriff Erosionskorrosion für die Komplexbeanspruchung durch Verschleiß und Korrosion.

### **Kavitation:**

Eine weitere Möglichkeit der Werkstoffschädigung in strömenden Flüssigkeiten, die parallel zu Erosion und Korrosion auftreten kann, ist die Schädigung durch Kavitation. Bei der Kavitation können strömungsbedingte Druckänderungen bei lokaler Unterschreitung des Dampfdrucks der strömenden Flüssigkeit zur Entstehung von Dampfblasen führen. Implodieren diese Dampfblasen bei zunehmendem Druck kommt es zum einen zur Ausbildung einer Druckwelle, die den Werkstoff schädigen kann. Zum anderen kann es bei der Implosion einer Blase in Wandnähe durch das asymmetrische Zurückströmen von Flüssigkeit in

die Blase zur Ausbildung ein Hochgeschwindigkeits-Jets (Flüssigkeitsstrahl) kommen, der ebenfalls den Werkstoff schädigen kann.

## 2.1.2 Korrosion

Der vom Lateinischen „corrodere“ (= zerfressen oder zernagen) abstammende Begriff Korrosion wird in DIN EN ISO 8044 beschrieben als die „Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann“.

Im folgenden werden zunächst die grundlegenden Korrosionsreaktionen und Vorgänge bei der Korrosion erklärt. Dann werden verschiedene Korrosionserscheinungsformen erläutert, die für die Korrosion PVD-beschichteter Bauteile relevant sind.

### 2.1.2.1 Korrosionsreaktionen

Beim Eintauchen eines Metalls in einen wässrigen Elektrolyten (ionenleitendes Medium) kann es an der Oberfläche zur Oxidation (Elektronenentzug) und zum Herauslösen einzelner Atome aus ihren Kristallgitterplätzen kommen. Die Metallatome gehen nach folgender Gleichung als positiv geladene Metallionen in Lösung während Elektronen im Metall zurückbleiben (anodische Teilreaktion), Gl. 2.1.2-1.



Durch ein fortgesetztes in Lösung gehen von Metallatomen baut sich eine Spannung zwischen negativ geladenem Metall und einer positiven Raumladung im Elektrolyten auf. Mit zunehmender Spannung wird der umgekehrte Vorgang, die Entladung (Reduktion) positiver Metallionen und die Abscheidung von Metallatomen an der Metalloberfläche, begünstigt (kathodische Teilreaktion), Gl. 2.1.2-2.



Findet kein Abtransport von Ladungen oder Metallionen über die Systemgrenzen hinweg statt, nähern sich beide Vorgänge einem Gleichgewichtszustand an, in dem genau so viele Metallatome in Lösung gehen wie abgeschieden werden. Das sich in diesem Zustand einstellende Potenzial der Metallelektrode wird als **Gleichgewichtspotenzial** bezeichnet und ist unter unveränderten Bedingungen konstant. In diesem Zustand ist die Summe der von außen nicht messbaren Ströme der anodischen und kathodischen Teilreaktion (Elektronenfluss aufgrund von Metallauflösung und Metallabscheidung) gleich Null, Gl. 2.1.2-3.

$$I_a + I_k = 0 \quad \text{Gl. 2.1.2-3}$$

An der Metalloberfläche entsteht aufgrund der elektrischen Anziehungskräfte zwischen Ionen und Elektronen eine elektrisch geladene Doppelschicht ähnlich der Ladungsverteilung in einem Plattenkondensator. Diese als Helmholtzsche Doppelschicht bezeichnete

Ladungsanordnung setzt sich aus den Elektronen im Metall und Metallionen im Elektrolyten zusammen, Abb. 3.

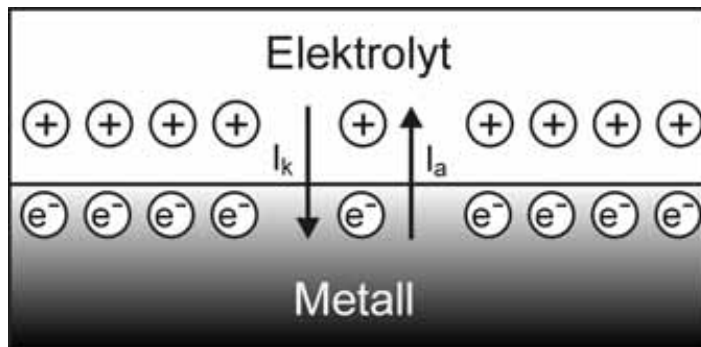


Abb. 3: Helmholtzsche Doppelschicht für ein Metall in wässrigem Elektrolyten

Wird dem Elektrolyten ein Oxidationsmittel zugegeben, dass von den Elektronen im Metall reduziert wird, können aufgrund des entstandenen Elektronenmangels nicht mehr alle in Lösung gegangene Metallionen entladen werden. Das Gleichgewicht ist gestört. Es findet ein Stoffumsatz statt bei dem Oxidationsmittel verbraucht wird und Metallionen in Lösung gehen, solange genügend Oxidationsmittel nachgeliefert wird. Das bedeutet, **das Metall korrodiert**. Das sich einstellende und mit einer Bezugselektrode messbare Potenzial der Metallelektrode wird als **freies Korrosionspotenzial** bezeichnet. Die dabei umgesetzte Masse  $m$  errechnet sich mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus der transportierten Ladung  $Q$ , der molaren Masse  $M$ , der Ladungszahl  $z$  der Metallionen und der Faradayschen Konstante  $F$  zu:

$$m = \frac{M \circ Q}{z \circ F} \quad \text{Gl. 2.1.2-4}$$

Gemäß  $Q = I_a \circ t$  ( $t$  = Zeit) ist die umgesetzte Masse somit proportional zum anodischen Teilstrom, der im außenstromlosen Zustand auch als Korrosionsstrom  $I_0$  bezeichnet wird. Die kathodische Teilreaktion erfolgt nach Zugabe eines Oxidationsmittels nicht mehr überwiegend nach Gl. 2.1.2-5, da die Elektronen primär nicht mehr von den Metallionen aufgenommen werden, sondern vom Oxidationsmittel. Für Korrosionsvorgänge sind insbesondere zwei kathodische Teilreaktionen relevant:



Die erstgenannte kathodische Teilreaktion wird als Wasserstoffkorrosion bezeichnet und ist z.B. für die Auflösung von Metallen in Säuren bestimmend, Gl. 2.1.2-5. Sie dominiert bei einem pH-Wert kleiner 5,5. Die zweite Gleichung beschreibt die Kathodenreaktion bei der Sauerstoffkorrosion, die in sauerstoffhaltigen wässrigen Medien oberhalb eines pH-Werts von 5,5 dominiert und z.B. für das Rosten von Eisen in Wasser verantwortlich ist, Gl. 2.1.2-6. Korrosionsvorgänge sind im Allgemeinen eine Überlagerung beider Korrosi-

onstypen, bei denen abhängig vom pH-Wert mal die eine und mal die andere kathodische Teilreaktion bestimmend ist.

### 2.1.2.2 Korrosionsarten

Das Auftreten von Korrosion hängt vom Gesamtsystem aus Werkstoff, Medium und Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck ab. Es sind verschiedene Arten der Korrosion metallischer Werkstoffe bekannt. Die bedeutendste ist die elektrochemische Korrosion in wässrigen Medien.

Dabei kommt es zu einem in Lösung gehen von Metallionen. Gleichzeitig entladen überschüssige Elektronen im Metall Ionen aus der Lösung [18]. Der dabei stattfindende Elektronenübergang, also die Änderung des Ladungszustandes der beteiligten Reaktionspartner, ist charakteristisch für elektrochemische Reaktionen. Grundsätzlich sind vier Voraussetzungen für das Auftreten elektrochemischer Korrosion zu nennen: Das Vorhandensein einer Anode, an der eine Oxidationsreaktion, wie das in Lösung Gehen eines Metalls, stattfindet, das Vorhandensein einer Kathode, an der eine Reduktionsreaktion, wie die Entladung von Metallionen oder Wasserstoffionen aus der Lösung, vonstatten geht, eine elektrisch leitende Verbindung zwischen beiden Elektroden sowie eine ionenleitende Verbindung zwischen beide Elektroden, wie das Eintauchen in ein wässriges Medium [19].

Das Erscheinungsbild elektrochemischer Korrosion kann sehr verschieden sein. So kommt es bei der flächigen Korrosion zu einem gleichmäßigen Materialabtrag an der Oberfläche des betroffenen Werkstoffs. Ein lokal unterschiedliches Verhalten der Oberfläche z.B. aufgrund einer nicht flächendeckenden Benetzung mit einem anderen Stoff führt zu **muldenförmiger Korrosion**. Dabei ist die Muldentiefe wesentlich geringer als der Mulden-durchmesser.

Von **Lochkorrosion** wird dagegen bei umgekehrten Verhältnissen gesprochen, wenn die Lochtiefe deutlich größer ist als der Lochdurchmesser ist. Lochkorrosion tritt bei passivierbaren Werkstoffen auf, die durch eine sehr dünne oxidische Schutzschicht an der Oberfläche vor Korrosion geschützt sind. Kommt es zu einer lokalen Beschädigung dieser Schutzschicht durch spezielle Reagenzien (z.B. Chloridionen im Falle von rost- und säurebeständigen Stählen), korrodiert der Werkstoff unter der Schutzschicht und es kommt zu einem Aushöhlen und in die Tiefe gehenden Korrosionsangriff. Zusätzlich kommt es im Loch in Folge von Korrosionsreaktionen zur Verschärfung des Korrosionselektrolyten und infolge einer eingeschränkten Sauerstoffnachdiffusion zur Behinderung einer Schutzschichtneubildung. Dies fördert die Korrosion weiter.

Ein **lochkorrosionsartiger Angriff** mit vergleichbarem Erscheinungsbild kann bei Werkstoffen beobachtet werden, die mit einer dünnen Beschichtung (z.B. einer PVD-Schicht) versehen sind, die selbst nicht korrodiert jedoch Fehlstellen aufweist. Durch die Fehlstellen kann eine Korrosion des Grundwerkstoffs einsetzen, die dann vergleichbar der Lochkorrosion von rost- und säurebeständigen Stählen verläuft. In diesem Fall führt ein in Bezug auf den Grundwerkstoff elektrochemisch edleres Verhalten der Schutzschicht zusätzlich zur



**Kontaktkorrosion.** Diese tritt immer dann auf wenn unterschiedlich edle metallische Werkstoffe sowohl elektrisch leitend als auch über eine Elektrolytbrücke (Bedeckung mit dem selben wässrigen Medium) miteinander verbunden sind. Hierbei löst sich der unedlere Werkstoff bevorzugt auf wohingegen der edlere Werkstoff sich weniger stark korrodiert, da er kathodisch geschützt ist. Auch wenn es sich bei dem edleren Kontaktpartner um ein Material handelt, welches selbst nicht in Lösung geht (korrodiert), wie z.B. eine **inerte PVD-Schicht auf metallischem Grundwerkstoff**, kann dies zu Kontaktkorrosion und zur verstärkten Auflösung des unedleren metallischen Werkstoffs führen. Voraussetzung ist jedoch eine elektrische Leitfähigkeit der Schicht, da nur so ein Elektronenaustausch zwischen den an der Oberfläche ablaufenden Korrosionsreaktionen (Wasserstoffabscheidung oder Sauerstoffauflösung) und der an der Grundwerkstoffoberfläche in Fehlstellen der Schicht stattfindenden Werkstoffauflösung möglich ist.

Eine wichtige Rolle bei der Kontaktkorrosion spielt auch das Verhältnis der Anodenfläche zur Kathodenfläche. Die Anode ist dabei der sich auflösende unedlere Partner, während die Kathode der edlere Partner des Kontaktelements ist, an dem die Wasserstoffabscheidung bzw. Sauerstoffauflösung stattfindet. Eine große Kathodenfläche in Kombination mit einer kleinen Anodenfläche führt zu einer verstärkten Auflösung des unedleren Werkstoffs. Ein Beispiel hierfür ist die Lochkorrosion von passivierbaren Stählen in wässrigen Medien. Hier führt die große passive aber elektrisch leitende Oberfläche in Verbindung mit der sehr kleinen Anodenfläche in den Löchern zu einer sehr stark in die Tiefe fortschreitenden Korrosion.

Das gleiche gilt für eine fehlerbehaftete edle Beschichtung auf einem unedlen Grundwerkstoff, wenn die Schicht elektrisch leitfähig ist. Auch hier kommt es zu einem lochkorrosionsartigen Korrosionsangriff, der bei weiterem Fortschritt zum Aushöhlen, Einbrechen oder Abplatzen der Schicht (z.B. infolge voluminöser Korrosionsprodukte) führt.

Eine weitere Korrosionsart, die nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten abläuft wie die Lochkorrosion ist die **Spaltkorrosion**. Statt eines Lochs verschärfen dabei jedoch Spalte, meist konstruktiv bedingt z.B. an Dichtungen und Verschraubungen, die Korrosionsbedingungen durch die Behinderung der Diffusion von Sauerstoff und Ionen in den und aus dem Spalt.

Eine Fall mechanisch-korrosiver Komplexbeanspruchung ist die **Erosionskorrosion**. Dies ist das gleichzeitige Auftreten einer erosiven und einer korrosiven Beanspruchung in wässrigen Medien. Erosion ist dabei die mechanische Beanspruchung einer Oberfläche durch eine strömende Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit feststoffhaltig (Zwei-Phasen-Strömung) wird der Erosionsvorgang zusätzlich verstärkt.

In beiden Fällen kann die mechanische Beanspruchung der Oberfläche in einem wässrigen Medium zur Zerstörung von vorhandenen Schutzschichten, wie Passivschichten oder Beschichtungen führen, und so Korrosion ermöglichen. Weiterhin beschleunigt der dauernde Elektrolytaustausch durch die Strömung die Korrosionsreaktionen. Es ergibt sich ein

so genannter synergetischer Effekt. Das bedeutet die Gesamtschädigung durch das gleichzeitige Auftreten beider Beanspruchungen ist größer als sie es bei zeitlich nacheinander auftretenden Beanspruchungen wäre.

### 2.1.3 Hertzsche Pressung

Die hertzsche Pressung ist die in der Berührfläche zweier elastischer Körper auftretende maximale Spannung. Sie kann für einfache Geometrien, wie den Kontakt Kugel-Ebene, berechnet werden, Gl. 2.1.3-1 und Gl. 2.1.3-2. In diesem Fall ergibt sich eine Berührellipse infolge der elastischen Verformung von Kugel und Ebene im Kontaktpunkt.

Aus der hertzschen Pressung kann mit einer Vergleichsspannungshypothese der Spannungsverlauf im Werkstoff berechnet werden. Dabei liegt das Maximum der Vergleichsspannung im Inneren des Werkstoff. Dies kann z.B. bei Werkstofffehlern unter der Oberfläche im Bereich der maximalen Vergleichsspannung zu grübchenförmigen Abplatzungen (Pitting) führen. Bei Werkstoffverbunden ist besonders das Interface Schicht Grundwerkstoff gefährdet. Liegt das Vergleichsspannungsmaximum in diesem Bereich kann es zum Abplatzen der Schicht kommen [15]. Für dünne Schichten mit Schichtdicken zwischen 1 µm und 10 µm führen vor allem dritte Körper im Reibkontakt, z.B. Verschleißpartikel, zu einem solchen Vergleichsspannungsmaximum im Interface [15].

$$p_{\max} = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot F E^2}{R^2 \cdot (1 - \nu^2)^2}} \quad \text{Gl. 2.1.3-1}$$

$p_{\max}$  = hertzsche Pressung,  $R$  = Kugelradius,  $F$  = Kraft,

$E$  = mittlerer E-Modul,  $\nu$  = Querkontraktionszahl

$$E = 2 \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \quad \text{Gl. 2.1.3-2}$$

$E$  = mittlerer E-Modul der berührenden Körper,

$E_1$  = E-Modul der Kugel,  $E_2$  = E-Modul der Ebene

Den Formeln für die Berechnung der hertzschen Pressung für den Kontakt Kugel-Ebene ist zu entnehmen, dass dafür sowohl der E-Modul der Kugel als auch der E-Modul der Ebene bekannt sein muss, Gl. 2.1.3-1 und Gl. 2.1.3-2. Bei Werkstoffverbunden ist dies im wesentlichen der E-Modul der Schicht. Da gradierte Schichten, wie die in dieser Arbeit untersuchten, keine homogene Zusammensetzung besitzen kann für diese kein einheitlicher E-Modul bestimmt werden. Dieser ändert sich vielmehr mit der Schichtdicke. Daher kann für den beim Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch vorliegenden Kugel-Ebene-Kontakt keine genaue hertzsche Pressung berechnet werden.

### 2.1.4 PVD- und PECVD-Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbid-schichten wurden mittels eines PVD-Verfahrens (Physical Vapour Deposition = physikalische Gasphasenabscheidung), dem Magnetronsputtern (MSIP = Magnetron Sputter Ion Plating), hergestellt. Zur Klärung der verwendeten Begriffe und zur Einordnung des Verfahrens in das breite Spektrum der aktuell eingesetzten Vakuumverfahren zur Herstellung dünner Schichten, werden diese im Folgenden erläutert.

Die moderne Vakuumtechnik ist ein flexibles und umweltschonendes Verfahren zur Erzeugung spezieller Oberflächeneigenschaften. Mittels PVD-Verfahren können nahezu alle metallischen Elemente und sehr viele nichtmetallische Elemente abgeschieden werden. Mit PECVD-Verfahren (plasma enhanced chemical vapour deposition = plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung) werden vornehmlich Schichten mit nichtmetallischen Elementen erzeugt. Auch ist eine parallele Abscheidung mehrerer Elemente und damit eine nahezu unendliche Variation der Schichtzusammensetzung möglich.

Wesentliche Vorteile dieser Technik, z.B. gegenüber galvanischen Verfahren, sind der emissionsfreie und damit umweltschonende Beschichtungsprozess, die hohe Konturtreue und Maßhaltigkeit, die eine Nachbearbeitung beschichteter Bauteile überflüssig machen, und die nahezu unveränderte Oberflächenrauigkeit nach der Beschichtung. Nachteile sind die technisch aufwändige Vakuumtechnik, die durch die Vakuumkammer begrenzte beschichtbare Bauteilgröße und die schwierige Integration in einen kontinuierlichen Produktionsprozess.

#### 2.1.4.1 PVD-Verfahren – Physikalische Gasphasenabscheidung

Bei den PVD-Verfahren handelt es sich um eine Reihe vakuumbasierter Beschichtungsverfahren. Ihr industrieller Haupteinsatzbereich ist bislang die Herstellung von Hartstoffschichten zum Verschleißschutz, z.B. von Werkzeugen zur spanenden Bearbeitung, typischerweise mit einer Dicke zwischen 1 µm und 10 µm. Die Hartstoffe sind meist Metallnitride oder Metallkarbide.

Beim PVD-Prozess werden im Vakuum, in einer mit Edelgas (üblicherweise Argon) bei geringem Druck gefüllten Vakuumkammer, Werkstoffe in die Gasphase überführt. Die freigesetzten Metallatome setzen sich aufgrund der Brownschen Molekularbewegung überall in der Beschichtungskammer und auch auf der Oberfläche der zu beschichtenden Bauteile ab und bilden die Schicht. Dieser Vorgang kann bei einer Ionisation der Metallatome durch eine angelegte negative elektrische Spannung beschleunigt und beeinflusst werden. Diese BIAS-Spannung führt je nach Prozessparametern auch zu einem zusätzlichen leichten Sputtern (Sputtern = Zerstäubung) der zu beschichtenden Oberfläche durch ebenfalls beschleunigte Edelgasionen. Dies bewirkt eine erhöhte Keimbildung auf der Bauteil-Oberfläche und verdichtet die Schicht.

Die PVD-Verfahren werden grob in zwei Gruppen eingeteilt, die Verdampfungsverfahren (thermisches Verdampfen, Lichtbogenverdampfen, Elektronenstrahlverdampfen) und die Zerstäubungsverfahren (Sputterdeposition). Allen PVD-Verfahren ist gemeinsam, dass der metallische Anteil entweder aus einem Feststoff oder aus einer Schmelze in die Gasphase überführt wird und nicht chemisch gebunden in gasförmigem Zustand in die Kammer eingeleitet wird. Die Nichtmetallkomponenten können als Reaktivgas in die Vakuumkammer eingeleitet werden, die üblicherweise mit Argon oder einem anderen Edelgas bei geringem Druck geflutet ist. Die Beschichtungstemperaturen liegen zwischen 160 °C und 500 °C. Daher ist es möglich auch temperaturempfindliche Bauteile zu beschichten, die zuvor einer Wärmebehandlung unterzogen wurden, ohne die Anlasstemperatur zu überschreiten. Auch das Beschichten von Kunststoffen ist durch die niedrigen Temperaturen möglich.

Bei den PVD-Prozessen handelt es sich um so genannte Sichtlinienprozesse, Abb. 4. Das bedeutet, dass die Dampfteilchen des Beschichtungsmaterials sich bei allen PVD-Verfahren vom Target ausgehend bevorzugt geradlinig auf das zu beschichtende Bauteil zu bewegen. Daher werden die der Dampfquelle (Target) abgewandten Flächen nicht beschichtet. Um dennoch alle Flächen gleichmäßig beschichten zu können, ist es nötig, die zu beschichtenden Teile zu rotieren. In Bohrungen ist es jedoch häufig nicht möglich, eine ausreichend gute Schicht aufzubauen. Als Faustregel kann hier gelten, dass eine ausreichende Schichtdicke nur bis zu einer dem Bohrungsdurchmesser entsprechenden Tiefe gegeben ist [20].

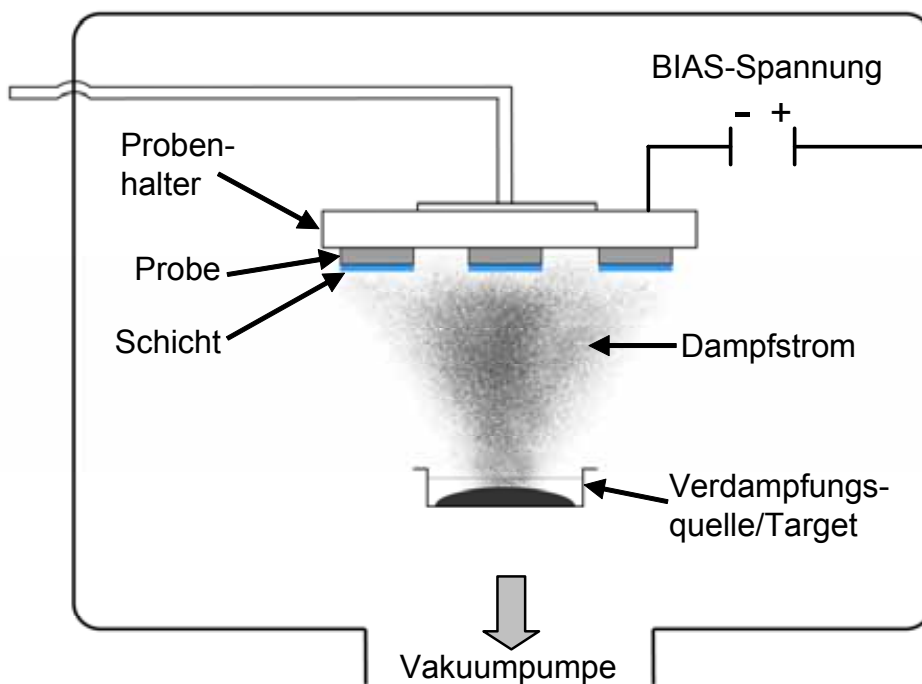


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer PVD-Anlage zur Probenbeschichtung

Die Dampfteilchen werden auf ihrem Weg zum Bauteil durch die in der Vakuumkammer, die mit dem Prozessgas, üblicherweise Argon, bei geringem Druck gefüllt ist, vorhandenen

Gasteilchen abgebremst. Um diesen Effekt möglichst gering zu halten, findet der Prozess bei sehr niedrigen Drücken statt. Typische Drücke liegen je nach Verfahren im Bereich von 0,1 Pa bis 1000 Pa. Der Aufbau einer Beschichtungskammer inklusive Target und Bauteil ist in Abb. 4 dargestellt [21]. Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Methoden zur Überführung der metallischen Schichtkomponente in die Gasphase erläutert, die für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Schichten relevant sind.

### Kathodenzerstäubung (Sputtern):

Bei dem auch Kathodenzerstäubung genannten Sputterprozess wird im Prozessgas, üblicherweise Argon, eine Plasmaentladung gezündet. Dies geschieht durch das Anlegen einer Hochspannung zwischen der Wand der Vakuumkammer und dem Target, dem zu zerstäubenden Material. Im Plasma wird der Ladungstransport von positiv geladenen Argon-Ionen und frei beweglichen Elektronen übernommen. Das Target ist dabei als Kathode geschaltet, so dass die Argon-Ionen zu diesem hin beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf das Target können die Argon-Ionen ihren Impuls auf einzelne Target-Atome übertragen. Hierdurch werden weitere Kollisionen innerhalb des Targets ausgelöst. Es kommt zu einer Kaskadenreaktion, Abb. 5. Wenn die beim Stoß übertragene Energie groß genug ist und sich das gestoßene Atom nahe an der Oberfläche befindet, wird es dabei aus dem Target herausgeschleudert.

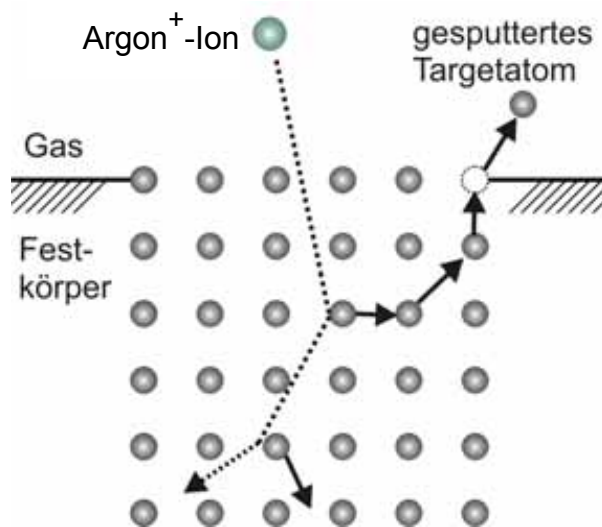


Abb. 5: Kaskadenreaktion zwischen Plasma-Ionen und Targetmaterial

Die Target-Atome werden bei diesem Vorgang zu etwa 10 % ionisiert, so dass auch Sekundärelektronen vom Target ausgehen und zur weiteren Ionisierung im Plasma beitragen. Die herausgeschlagenen Target-Atome bzw. -Ionen bewegen sich vom Target weg frei in der Vakuumkammer und schlagen sich sowohl an der Behälterinnenwand als auch auf dem Bauteil nieder, Abb. 6. Durch das Anlegen einer BIAS-Spannung (beim „Ion Plating“) zwischen dem Bauteil (negativ) und der Wand der Vakuumkammer werden die Target-Ionen zum Bauteil hin beschleunigt und treffen dort konzentriert auf. Dies erhöht die Abscheiderate. Außerdem werden auch Argon-Ionen zur Bauteiloberfläche hin beschleunigt.

nigt. Durch deren Auftreffen findet dort parallel ein leichter Sputterprozess statt. Dies führt zu einer erhöhten Keimbildung auf der Bauteil-Oberfläche und verdichtet die Schicht. Des Weiteren können durch den Einbau von Argon-Atomen in die Schicht Druckeigenspannungen entstehen. Aufgrund dieser Prozesse können die Schichteigenschaften wie Haftung und Struktur über die Höhe der BIAS-Spannung gezielt beeinflusst werden.

Der Druck liegt beim Kathodenzerstäuben zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  mbar. Bei höheren Drücken erreichen die Target-Atome das Bauteil nicht, da sie mit zu vielen Gasatomen zusammenstoßen, bei niedrigeren Drücken ist es nicht möglich, das Plasma zu zünden.

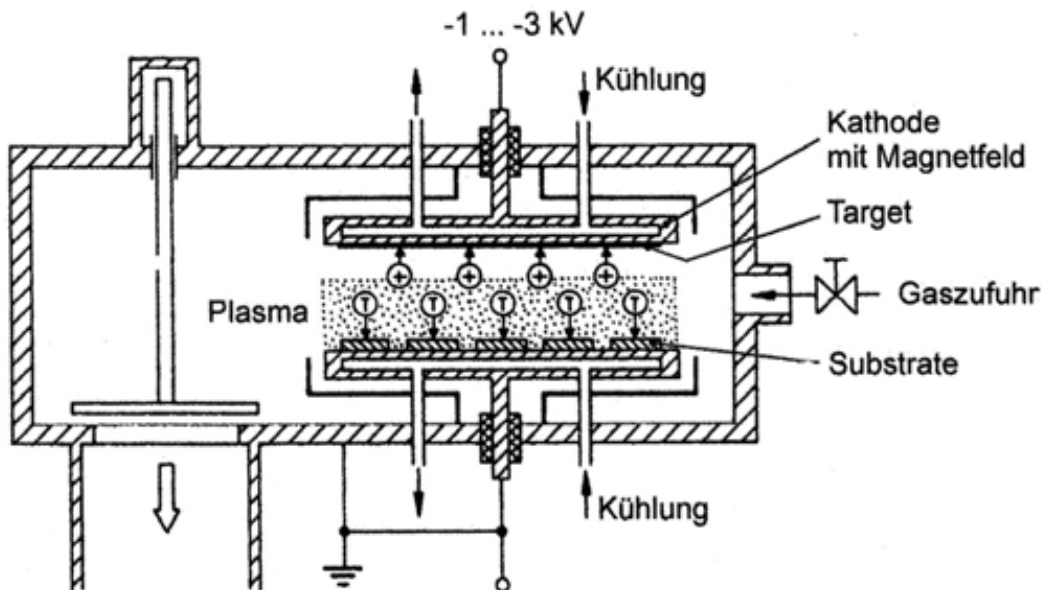


Abb. 6: PVD-Anlage mit Kathodenzerstäubung (Sputter-Verfahren) [22]

Die Sputterdeposition wird in drei Unterkategorien eingeteilt, das DC-Sputtern, das HF-Sputtern und das Magnetronsputtern. Das **DC-Sputtern** (Gleichstrom-Sputtern) entspricht dem zuvor beschriebenen Verfahren. Dabei wird am Target eine Gleichspannung von 1 bis 3 kV angelegt und dadurch das Plasma gezündet. Hierbei lassen sich allerdings nur leitende Materialien zerstäuben und die Abscheiderate ist gering.

Hingegen wird beim **HF-Sputtern** (Hochfrequenz-Sputtern) eine hochfrequente Wechselspannung (üblicherweise 13,56 MHz) an das Target angelegt. Dies hat zur Folge, dass sich zum einen der Druck in der Kammer reduzieren lässt und das Plasma dennoch gezündet werden kann, zum anderen lassen sich beim HF-Sputtern auch Isolatoren und Halbleiter zerstäuben, da diese für hochfrequenten Wechselstrom leitfähig sind. Außerdem ist die Abscheiderate höher als beim DC-Sputtern. Allerdings ist der apparative Aufwand größer und die Prozessführung komplizierter [4].

Das **Magnetronsputtern** ist eine Erweiterung des DC-Sputterns bzw. HF-Sputterns, bei dem hinter dem Target ein Permanentmagnet angebracht wird, so dass über dem Target ein bogenförmiges Magnetfeld entsteht. Die auf bewegte geladene Teilchen in einem Magnetfeld wirkende Lorentzkraft, die immer senkrecht auf der Bewegungsrichtung und

der Magnetfeldrichtung steht, führt dazu, dass sich die geladenen Teilchen auf spiralförmigen Bahnen entlang der Magnetfeldlinien bewegen. Dies erhöht zum einen die Ionisierungsrate im Plasma, da die Sekundärelektronen aufgrund der Spiralbahnen einen deutlich längeren Weg durch das Plasma zurücklegen und dies die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes mit einem Argon-Atom erhöht. Gleichzeitig sinkt der elektrische Widerstand des Plasmas und damit der Energieverbrauch. Zum anderen wird die Anzahl der Argon-Ionen erhöht, die die Targetoberfläche treffen, da diese durch die Magnetfeldlinien eingefangen und dorthin gelenkt werden. Die Sputterraten steigt, der Druck in der Vakuumkammer kann um eine Größenordnung abgesenkt werden, wodurch es wahrscheinlicher ist, dass abgesputterte Atome ohne weitere Stöße mit Argon-Atomen die Bauteiloberfläche erreichen. Die Schicht wird dichter und wächst schneller auf.

Eine weitere Verbesserung der Schichteigenschaften bei gleichzeitiger Absenkung der Temperatur bewirkt die Verwendung einer **gepulsten Gleichspannung**. Das bedeutet die Spannung, die am Target anliegt, wird mit frei einstellbarer Frequenz und Dauer unterbrochen (zerhackt). So erhalten die geladenen Teilchen zwar die gleiche kinetische Energie wie im Falle einer gleich hohen Gleichspannung, da die Energie nur von der Spannung abhängt. Der Gesamtenergieeintrag und damit die Temperatur können jedoch deutlich verringert werden. Letztendlich führt dies dazu, dass die gleichen Schichteigenschaften bei niedrigerer Temperatur erzeugt werden können.

Insgesamt ist die Abscheiderate beim Sputtern niedriger als bei thermischen Verdampfungsverfahren. Der Vorteil des Sputterns liegt in einem sehr homogenen, fehlerarmen Schichtaufbau. Des Weiteren können beim Sputtern auch schwer zu verdampfende Stoffe wie z.B. Kohlenstoff abgeschieden werden. Daher werden Sputterprozesse sehr häufig für die Abscheidung von wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschichten verwendet. Außerdem kann beim Sputtern ein Reaktivgas in die Vakuumkammer eingeleitet werden, um Schichten mit Karbiden, Nitriden usw. zu bilden [22].

### **Lichtbogenverdampfung (Arc-Verfahren):**

Das Arc-Verfahren ist ein Verdampfungsverfahren und verwendet zum Verdampfen des Targetmaterials einen Lichtbogen, der zwischen der Wand der Vakuumkammer und dem Target gezündet wird. Durch Magnetfelder kann der Lichtbogen, der ansonsten ziellos über die Targetoberfläche wandert (Random Arc), gesteuert werden (Steered Arc). Durch die extrem hohen Leistungsdichten im Brennfleck des Lichtbogens von bis zu  $10^9 \text{ W/cm}^2$  wird das Targetmaterial dort schlagartig verdampft und nahezu vollständig ionisiert. Ist das Target dabei als Kathode geschaltet werden die positiv geladenen Metallionen, die an sich schon eine hohe kinetische Anfangsenergie besitzen, zusätzlich noch von diesem weg beschleunigt. Durch die hohe Teilchenenergie und die Möglichkeit die Metallionen mittels einer am Bauteil angelegten BIAS-Spannung zusätzlich zu beschleunigen ergeben sich im allgemeinen eine sehr gute Haftung sowie dichte Schichtstrukturen. Ein weiterer Vorteil ist,

dass das Target in jeder beliebigen Position montiert werden kann, da kein größerer Materialbereich aufgeschmolzen wird. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass mit dem abdampfen des Material auch winzige Tröpfchen aufgeschmolzenen Targetmaterials, sogenannte Droplets, in die Beschichtungskammer und auf das Bauteil geschleudert werden. Dort verursachen sie Schichtfehler, die vor allem beim Einsatz der Schichten zum Korrosionsschutz von großem Nachteil sind. Durch geeignete Prozessführungen kann das Entstehen dieser Droplets stark reduziert, jedoch nicht vollständig verhindert werden.

Sind mehrere Targets vorhanden, so ist es möglich, durch den Einsatz unterschiedlicher Targetmaterialien Schichten mit mehreren Metallen zu erzeugen. Als Beispiel kann hier das bei der Beschichtung hochwertiger Werkzeuge weit verbreitete Titan-Aluminium-Nitrid (TiAlN) dienen. Hierzu ist es jedoch notwendig, dass jedes Target über eine eigene Stromquelle verfügt, um die jeweils nötigen Verdampfungsleistungen zu erzielen. Die nichtmetallischen Bestandteile der Schicht (Nitride, Karbide, etc.) werden durch die Reaktion des abgedampften Materials mit einem Reaktivgas (z.B. Stickstoff oder Acetylen) erzeugt [22].

#### **2.1.4.2 PECVD-Verfahren – Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition**

Die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) unterscheidet sich von den PVD-Verfahren dadurch, dass die Bestandteile der Schicht nicht durch einen Sputterprozess oder ein thermisches Verfahren in die Gasphase überführt werden. Die Schicht wird vielmehr durch eine chemische Reaktion, die durch eine Plasmaentladung gestützt wird, aus einem Gasgemisch abgeschieden. So werden beispielsweise die im Rahmen dieser Arbeit als industrielle Referenz untersuchten DLC-Schichten aus einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre mittels Plasmaentladung abgeschieden. Die Plasmaanregung in einer PECVD-Anlage erfolgt analog zum Sputterprozess entweder mit DC- oder HF-Entladung. Die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren entsprechen ebenfalls denen des jeweiligen Sputterprozesses (vergleiche hierzu Kapitel 2.1.4.1).

Im Vergleich zu den PVD-Verfahren liegt der Vorteil dieses Verfahrens darin, dass auch Werkstücke mit Hinterschneidungen und aufgrund der größeren Kammern auch größere Bauteile beschichtet werden können. Es handelt sich also um keinen Sichtlinienprozess. Die Schichteigenschaften sind vergleichbar mit den mittels PVD-Verfahren abgeschiedenen Schichten. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass alle Schichtbestandteile der Vakuumkammer in gasförmigen Zustand zugeführt werden müssen. Diese oft giftigen chemischen Verbindungen können zu giftigen Abgasen führen, die eine Umweltbelastung darstellen und einen erhöhten Entsorgungsaufwand bedeuten. Außerdem ist die Auswahl an Schichtmaterialien dadurch stark eingeschränkt. Weiterhin führt die Konzentration der elektrischen Feldlinien an Kanten und Ecken dort zu einem erhöhten Schichtaufbau und mindert die Konturtreue der PECVD-Verfahren.



### 2.1.4.3 Kohäsion und Adhäsion von PVD- und PECVD-Schichten

Zur Beschreibung der Art des Versagens beim Verschleiß von PVD- und PECVD-Schichten spielen oftmals die Begriffe kohäsives Versagen und adhäsives Versagen bzw. Kohäsion und Adhäsion eine wichtige Rolle. Daher sollen diese im Folgenden erklärt und ihre Anwendung zur Beschreibung des Verhaltens der untersuchten PVD- und PECVD-Schichten definiert werden. Adhäsion von Schichten ist gemäß DIN EN ISO 4618 das „Phänomen des Haftens zwischen Grenzflächen, hervorgerufen durch Kräfte zwischen Molekülen“ und Kohäsion ist gemäß DIN EN ISO 4618 definiert als „Gesamtheit der Kräfte, die eine Schicht in sich zusammenhalten“. In diesem Sinne und in Anlehnung an DIN EN ISO 16276-1 wird die Bezeichnung „adhäsives Versagen“ im Folgenden sowohl für das Abplatzen einer PVD-Schicht vom Grundwerkstoff als auch für die Trennung zwischen zwei klar unterscheidbaren Einzellagen einer Multilayer-Schicht verwendet. „Kohäsives Versagen“ bezeichnet sowohl die Trennung innerhalb einer Einzellage einer Multilayer-Schicht als auch die Trennung zwischen zwei nicht eindeutig trennbaren Teilschichten, wie z.B. am Übergang vom reinem Zirkonium der Haftvermittlerschicht zum gradierten kohlenstoffhaltigen Teil einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht.

### 2.1.5 Einteilung der Kohlenstoffschichten

Bei den im Rahmen dieser Dissertation untersuchten gradierten Zirkoniumkarbidschichten handelt es sich um metallhaltige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten ( $a\text{-C:H:Me}$  gemäß VDI-Richtlinie 2840). Die wasserstofffreien gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten werden allgemein als metallhaltige wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten ( $a\text{-C:Me}$  gemäß VDI-Richtlinie 2840) bezeichnet. Im folgenden sollen diese in das weite Feld der Kohlenstoffschichten eingeordnet werden.

Die heute industriell verfügbaren Kohlenstoffschichten können in drei Bereiche eingeteilt werden: Plasmapolymerschichten, kristalline Kohlenstoffschichten und amorphe Kohlenstoffschichten. Bei den Plasmapolymerschichten handelt es sich um mit Plasmaverfahren hergestellte organische Schichten mit einem Wasserstoffanteil über 40 %, in denen die Kohlenstoffatome überwiegend linear miteinander verbunden und wenig vernetzt vorliegen. Generell kommen bei Kohlenstoffatomen zwei Bindungstypen vor,  $sp^2$ -hybridisiert und  $sp^3$ -hybridisiert, genaueres hierzu im Kapitel 2.1.6. Die  $sp^2$ -Hybridisierung führt zu einer ebenen hexagonalen Anordnung der Kohlenstoffatome mit schwacher Bindung zwischen den einzelnen Ebenen, wie sie im Graphit vorliegt. Die  $sp^3$ -Hybridisierung führt zu einer räumlich tetragonalen Anordnung der Atome mit sehr fester Bindung, wie sie in Diamantkristallen vorliegt. Für Graphit charakteristisch ist die schmierende Wirkung, die auf dem leichten aufeinander Abgleiten der einzelnen Kohlenstoffebenen unter Schubbeanspruchung beruht, sowie eine gute mit der Temperatur zunehmende elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Ebenen. Für Diamant charakteristisch ist seine extrem hohe Härte, Transparenz, hohe Wärmeleitfähigkeit aber geringe elektrische Leitfähigkeit [6].

**Kristalline Kohlenstoffschichten** werden in Grafitsschichten und Diamantsschichten eingeteilt. Grafitsschichten sind sehr weich und dienen meist als oberste Lage einer Beschichtung zur Reibungsminderung. Diamantsschichten sind extrem harte CVD-Schichten, die bei sehr hohen Temperaturen von 600 °C bis 1000 °C abgeschieden werden und eine nanokristalline, mikrokristalline oder kristalline Struktur aufweisen in der die Kohlenstoffatome zu 100 %  $sp^3$ -hybridisiert vorliegen. Sie kommen sowohl als haftende Beschichtung mit 1 µm bis 2 µm Dicke als auch als vom Substrat abgelöste frei tragende dicke Schichten mit bis zu 2 mm Stärke vor.

**Amorphe Kohlenstoffschichten**, für die sich auch der Begriff DLC-Schichten (Diamond Like Karbon – diamantähnlicher Kohlenstoff) eingebürgert hat, können in wasserstofffreie und wasserstoffhaltige Schichten eingeteilt werden. Der Kohlenstoff kommt in ihnen sowohl  $sp^2$ -hybridisiert als auch  $sp^3$ -hybridisiert vor, das Verhältnis hängt von der Herstellung ab. Da die Schichten amorph sind, besitzen die Atome keine erkennbare Fernordnung, also eine kristalline Struktur. Dennoch liegen im Nanometerbereich grafitähnliche und diamantähnliche Strukturen nebeneinander vor. Ein hoher  $sp^3$ -Anteil macht die Schichten hart und diamantähnlich. Ein hoher  $sp^2$ -Anteil macht sie weicher und grafitähnlicher.

**Wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten** werden mittels PVD-Verfahren durch Sputtern eines Kohlenstofftargets hergestellt. Bei geringer Energie der abgeschiedenen Kohlenstoffteilchen liegen die Kohlenstoffatome hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisiert vor, die Schichten sind weicher und werden gemäß VDI-Richtlinie 2840 mit a-C (amorpher Kohlenstoff) bezeichnet. Bei hoher Energie der abgeschiedenen Kohlenstoffteilchen liegen die Kohlenstoffatome hauptsächlich  $sp^3$ -hybridisiert vor, die Schichten sind härter und werden mit ta-C (tetraedrisch amorpher Kohlenstoff) bezeichnet. Durch das zusätzliche Absputtern von Metallen kann die Haftung der Schichten verbessert werden und eine Hartstoffphase, Karbide, gebildet werden (Bezeichnung a-C:Me)

**Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten** ohne weitere Elemente werden mittels PECVD-Verfahren mit einem kohlenstoffhaltigen Reaktivgas hergestellt. Je mehr Wasserstoff die Schichten enthalten, desto weicher sind sie. Auch hier kann wiederum das Verhältnis von  $sp^2$ -Hybridisierung zu  $sp^3$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome eingestellt werden und es ergeben sich weichere a-C:H-Schichten oder härtere ta-C:H-Schichten. Werden bei der Herstellung weitere Reaktivgase wie Stickstoff, Fluor oder Sauerstoff eingesetzt so entstehen modifizierte metallhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H:X mit X = O, N, F, Si, B, ...). Damit kann beispielsweise die Adhäsionsneigung (Oberflächenenergie), das Temperaturverhalten oder die Farbe beeinflusst werden.

**Metallhaltige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten** werden mit PVD-Verfahren durch Absputtern eines Metalls in einer kohlenstoffwasserstoffhaltigen Reaktivgasatmosphäre hergestellt oder durch zusätzliches Absputtern von Kohlenstoff in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre. Auch bei diesen Schichten werden die Eigenschaften

vom Wasserstoffgehalt und dem Verhältnis von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen beeinflusst. Sie werden gemäß VDI-Richtlinie 2840 mit a-C:H:Me bezeichnet.

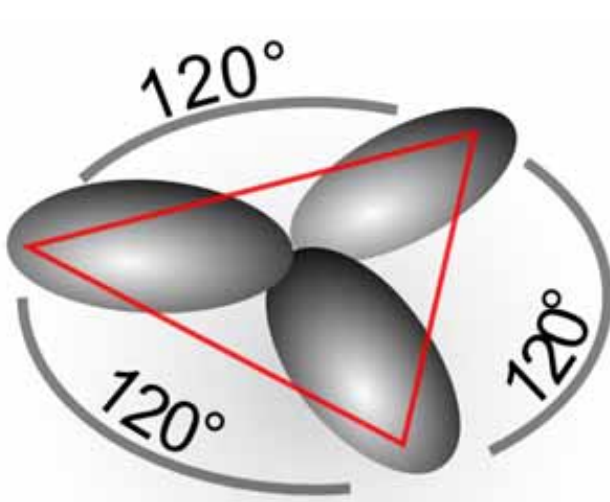
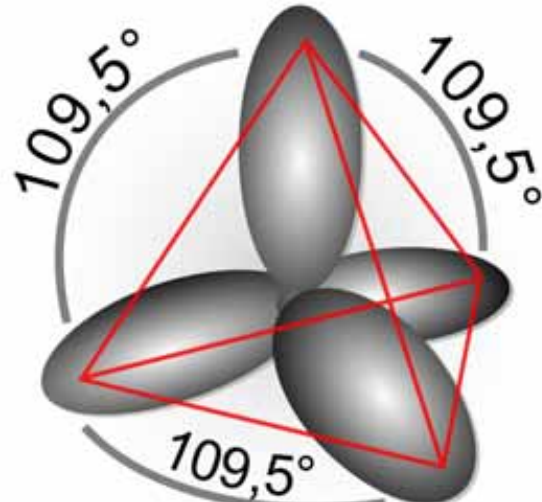
### 2.1.6 Grafitisierung amorpher Kohlenstoffschichten

Eine besondere Eigenschaft wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoffschichten ist, dass im Reibkontakt bei geringen relativen Luftfeuchtigkeiten sehr geringe Reibwerte gemessen werden. Dieses Phänomen wird als Grafitisierung bezeichnet und ist die Folge einer Umwandlung des diamantähnlichen harten Kohlenstoffs in eine weichere grafitähnliche Form [23]. Diese beginnt bei 300 °C und nimmt bei Temperaturen oberhalb 450 °C signifikant zu. Solche Temperaturen können z.B. als sogenannte Blitztemperaturen an Rauigkeitsspitzen in Reibkontakten entstehen. Denn an Rauigkeitsspitzen kann es aufgrund der sehr kleinen Kontaktfläche zu sehr hohen Flächenpressungen und zu einem sehr hohen lokalen Energieeintrag kommen, der bei behinderter Wärmeabfuhr zu starker Temperaturerhöhung führt. Dieser Effekt tritt vor allem bei Reibkontakten in trockener Luft auf, da bei höheren Luftfeuchtigkeiten die Ausbildung eines kühlenden Feuchtigkeitsfilms die Wahrscheinlichkeit des Auftretens hoher Blitztemperaturen vermindert [24].

Die Grundlage der Grafitisierung ist in den verschiedenen Arten der Atom-Bindung zu sehen, die das Kohlenstoffatom eingehen kann. Es besitzt als Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems insgesamt sechs Elektronen, von denen sich vier in der äußeren Schale (L-Schale) befinden und an der Bindung zu anderen Atomen beteiligt sind. Dabei besetzen im Grundzustand zwei der Außen-Elektronen das kugelförmige innere s-Orbital und zwei der Außen-Elektronen besetzen zwei der drei hantelförmigen p-Orbitale der L-Schale [25].

Bei der  **$sp^2$ -Hybridisierung** des Kohlenstoffatoms entstehen unter Energiezufuhr aus dem s-Orbital und zwei der drei p-Orbitale drei energetisch gleichwertige  $sp^2$ -Hybridorbitale, Abb. 7. Diese drei  $sp^2$ -Hybridorbitale richten sich in einer Ebene unter 120° zueinander aus und führen bei der Verbindung mehrerer Kohlenstoffatome miteinander mittels  $\sigma$ -Bindung zur Ausbildung hexagonal ebener Gitterstrukturen, die für Grafit typisch sind. Das verbleibende einfach besetzte p-Orbital führt im Grafitgitter zur Ausbildung schwächerer  $\pi$ -Bindungen zwischen den einzelnen Ebenen. Diese nur schwach mit einander verbundenen Ebenen im Kristallgitter des Grafits können leicht auf einander abgleiten und bewirken so die schmierende Wirkung des Grafits (Trockenschmierung) [25].

Bei der  **$sp^3$ -Hybridisierung** des Kohlenstoffatoms entstehen unter Energiezufuhr aus dem s-Orbital und den drei p-Orbitalen der L-Schale vier energetisch gleichwertige jeweils einfach mit Elektronen besetzte  $sp^3$ -Hybridorbitale, die sich tetraedrisch im Raum anordnen, Abb. 8. Die Energiezufuhr erfolgt in beiden Fällen durch die bei der chemischen Reaktion freiwerdende Reaktionsenthalpie.

Abb. 7:  $sp^2$ -HybridorbitaleAbb. 8:  $sp^3$ -Hybridorbitale

Das Diamantgitter, in dem die Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert vorliegen, hat demzufolge eine tetraedrische Struktur mit einer sehr dichten kubischen Anordnung und einer sehr festen Bindung der Atome untereinander. Dies führt zu den bekannten Eigenschaften des Diamants mit der größten Härte aller Werkstoffe [25].

Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten, die keine messbare kristalline Struktur aufweisen, bestehen aus einem Gemisch aus  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen bei dem abhängig von den Abscheidebedingungen der überwiegende Teil der Atome im  $sp^3$ -hybridisierten diamantähnlichen Zustand vorliegt. Dies erklärt die im Abscheid Zustand sehr große Härte solcher Schichten. Unter Temperatureinwirkung kann es zu einer Umwandlung kommen, die den Anteil an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen erhöht und den Anteil an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen verringert. Dies wird als Grafitisierung bezeichnet. Die Schichten werden dadurch weicher und grafitähnlicher, sie bekommen Trockenschmiereigenschaften.

Als Ursache hierfür wird eine Effusion von Wasserstoff aus der Schicht oberhalb 450 °C angesehen. Es wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoff in der Schicht die diamantähnliche  $sp^3$ -hybridisierte Struktur stabilisiert und ein Verlust an Wasserstoff zur Erhöhung des Anteils an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen führt. Unter diesem Gesichtspunkt wirkt ein Feuchtigkeitsfilm auf der Oberfläche nicht nur kühlend sondern er kann auch die Wasserstoffeffusion behindern und auch so der Grafitisierung entgegenwirken [26].

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten **gradienten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidsschichten** weisen einen über die Schichtdicke nach außen hin zunehmenden Kohlenstoffgehalt auf. Bei einfach gradienten Schichten betrifft dies die ganze Schicht, bei Multilayerschichten jede einzelne Lage. Im Bereich der Oberfläche besteht die Schicht in beiden Fällen zu etwa 90 % aus Kohlenstoff und entspricht einer metallhaltigen wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschicht, die die beschriebene Grafitisierung durchlaufen

kann. Ob bzw. wann dies tatsächlich der Fall ist, soll im Rahmen dieser Dissertation geklärt werden.

### 2.1.7 Überblick über bislang eingesetzte Pumpenwerkstoffe

Der am weitesten verbreitete Pumpenwerkstoff ist **Grauguss mit Lamellen- oder Kugelfazit** (z.B. 0.7040, EN-GJS-400-15). Aufgrund der geringen Korrosionsbeständigkeit eignet er sich allerdings nur für weniger aggressive wässrige Medien. Aufgrund des niedrigen Werkstoffpreises findet er in diesem Bereich häufig Anwendung. Wird eine gute Korrosionsbeständigkeit in alkalischen Medien und Meerwasser gefordert, wird häufig auf **austenitisches Gusseisen** (z.B. 0.7660, EN-GJSA-XNiCr20-2) mit einem Nickelgehalt von 20 % zurückgegriffen. Da diese Werkstoffe auch gute Gleiteigenschaften haben, werden sie häufig als Gleitlagerwerkstoff eingesetzt. Aufgrund des hohen Nickelgehalts bleibt das austenitische Gefüge auch bei niedrigen Temperaturen stabil. Ein typisches Anwendungsgebiet dieser Werkstoffgruppe sind Pumpen in Meerwasserentsalzungsanlagen [2].

Durch die Ausbildung dünner  $\text{SiO}_2$ -Schutzschichten ist **Eisensiliziumguss** mit mindestens 15 % Silizium besonders gut beständig gegen hoch konzentrierte Schwefelsäure bis hin zur Siedetemperatur. Der hohe Siliziumgehalt führt jedoch zu einer Versprödung des Werkstoffs, so dass dieser nur geringe Zugspannungen aufnehmen kann.

Für die Förderung feststoffhaltiger Medien werden besonders verschleißbeständige Pumpenwerkstoffe wie z.B. **Chromgusseisen oder Chrom-Nickelgusseisen** benötigt. Durch den hohen Chrom- und Kohlenstoffgehalt kommt es zur Ausbildung von Chromkarbiden, welche eine sehr gute Verschleißbeständigkeit aufweisen, da sie härter sind als die meisten geförderten Feststoffe. Nachteilig wirkt sich die Bildung der Chromkarbide auf den Korrosionsschutz aus. Da das Chrom größtenteils an Kohlenstoff gebunden vorliegt, kann es keine schützende Passivschicht ausbilden. Die Folge ist eine Anfälligkeit für Korrosion, insbesondere für interkristalline Korrosion, da an den Korngrenzen besonders viele Karbide vorliegen [2].

Neben den oben beschriebenen Gusseisenwerkstoffen wird auch **Stahlguss** als Pumpenwerkstoff eingesetzt. Die un- und niedriglegierten Stahlsorten weisen jedoch nur eine geringe Korrosionsbeständigkeit in allen wässrigen Medien auf. Daher wird häufig auf die unterschiedlichen **Edelstahlguss**-Sorten zurückgegriffen, die einen Chromgehalt von mindestens 12 % aufweisen müssen, damit das Chrom schützende Passivschichten ausbilden kann. Durch die Legierungsanteile von Chrom, Nickel, Silizium, Molybdän, Niob, Mangan, Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich unterschiedliche Gefügeausbildungen des Edelstahlgusses realisieren.

**Martensitischer Stahlguss** ist zwar in Süßwasser gut beständig, aufgrund des relativen hohen Kohlenstoffanteils und der daraus folgenden Chromkarbidbildung neigt er jedoch in den meisten wässrigen Medien zu interkristalliner Korrosion. Aufgrund der hohen Festig-

keit wird martensitischer Stahl häufig für mechanisch hoch belastete Pumpenbauteile verwendet [2].

Bei höheren Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit kann auf verschiedene **austenitische Stahlgussorten** (z.B. 1.4308, GX5CrNi19-10) zurückgegriffen werden, die jedoch eine geringere Festigkeit aufweisen als martensitischer Stahl. Wichtig für eine gute Korrosionsbeständigkeit ist besonders ein geringer Kohlenstoffgehalt, so dass das Chrom nicht durch Karbide gebunden wird und für die Passivschichtbildung zur Verfügung steht. Um einen höheren Kohlenstoffgehalt auszugleichen, kann Titan oder Niob zulegiert werden (z.B. bei 1.4581, GX5CrNiMoNb19-11-2). Da Niob eine höhere Affinität zu Kohlenstoff hat als Chrom kommt es zu Ausbildung von Niobkarbiden. Das Chrom bleibt somit für die Passivschichtbildung verfügbar. Bei sehr hohen Legierungsanteilen entstehen vollaustenitische Werkstoffe ohne Restferrit, welche eine nochmals verbesserte Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

**Ferritisch-austenitischer Stahlguss** (z.B. 1.4517, GX2CrNiMoCuN25-6-3-3) – auch **Duplex-Stahl** genannt – vereint die gute Korrosionsbeständigkeit des austenitischen Stahlgusses mit hohen Festigkeitskennwerten. Duplex-Stähle haben eine gute Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit und sind bei hohen Kupfer-Anteilen auch gegen H<sub>2</sub>S-haltige Medien relativ gut beständig. Ein typisches Anwendungsgebiet dieser Stähle sind Rauchgasentschwefelungsanlagen. Aufgrund der Sprödphasenbildung bei höheren Temperaturen sollte jedoch auf den Einsatz oberhalb 280 °C verzichtet werden [2].

Eine weitere Werkstoffgruppe, die im Pumpenbau zum Einsatz kommt, sind die **Nickelbasislegierungen**. Je nach zusätzlichen Legierungsbestandteilen weisen diese sehr gute Korrosionsbeständigkeiten auf. Zum Beispiel eignen sich Nickel-Kupfer-Legierungen (z.B. 9.4365, G-NiCu30Nb) hervorragend zur Förderung von heißen chloridhaltigen Medien. Nickel-Molybdän-Legierungen (z.B. 2.4882, G-NiMo30) sind zwar in reduzierenden Medien wie Salzsäure sehr gut beständig, in oxidierenden Medien weisen sie allerdings keine gute Beständigkeit auf, da sie aufgrund des fehlenden Chroms nicht passiviert werden können. Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen (z.B. 2.4610, NiMo16Cr16Ti) hingegen sind passivierbar. Daher sind sie in reduzierenden und oxidierenden Medien sehr gut beständig. Auch gegenüber Schwefelsäure und stark chloridhaltigen Medien sind viele dieser Legierungen sehr gut beständig [2].

Auch **Kupferlegierungen** werden eingesetzt. Die als **Aluminium-Bronze** bezeichnete Kupfer-Aluminium-Legierung 2.0975.01 (CuAl10Ni5Fe5-C) zeichnet sich durch einen hervorragenden Korrosionsschutz aus, der auf der Bildung selbstheilender Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidschichten beruht. Aufgrund der guten Beständigkeit gegen Meerwasser findet dieser Werkstoff insbesondere in der Marinetchnik und bei Feuerlöschkreiselpumpen häufig Anwendung.

**Titan**, das an sich ein sehr unedler Werkstoff ist, ist aufgrund einer äußerst dichten und stabilen Oxidschicht in vielen wässrigen Medien sehr korrosionsbeständig. Es eignet sich besonders zum Einsatz in stark chloridhaltigen Medien.

Auch **keramische Werkstoffe** finden zunehmend Anwendung im Pumpenbau. Diese werden in silikatkeramische und nichtsilikatische Keramiken unterschieden. Die silikatkeramischen Keramiken sind zwar gut beständig in sauren und verschleißenden Medien und sind kostengünstiger als die nichtsilikatischen, haben aber den Nachteil, dass sie nicht in Laugen eingesetzt werden können. Die nichtsilikatischen Keramiken zeichnen sich durch eine sehr gute allgemeine Beständigkeit aus. Typische Vertreter der nichtsilikatischen Keramiken sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiC}$ . Sie besitzen eine sehr hohe Härte und können Druckkräfte gut aufnehmen. Jedoch verkraften sie aufgrund ihrer Sprödigkeit nur geringe Zugkräfte.

Da die chemisch sehr beständigen **Kunststoffe**, wie z.B. PTFE oder PFA (Fluorokunststoffe), für die meisten Anwendungen keine ausreichende Festigkeit aufweisen, besteht die Möglichkeit Pumpen mit solchen Kunststoffen auszukleiden, um eine gute Korrosionsbeständigkeit zu erreichen. Dies ist häufig günstiger als teure Stahlwerkstoffe zu verwenden. Besonders in der Chemieindustrie werden solche Pumpen in größerem Umfang eingesetzt. Ein gravierender Nachteil der Kunststoffe ist jedoch, dass sie nur sehr eingeschränkt gegen Verschleiß beständig sind. Daher ist der Einsatz kostengünstiger Kunststoffe häufig nicht möglich und es muss auf Stähle oder Keramiken zurückgegriffen werden [2].

### 2.1.8 Einsatz von PVD-Schichten am Beispiel einer Kreiselpumpe

Gradierte Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten sollen im Rahmen dieser Dissertation im Hinblick auf mögliche Anwendungen im Pumpenbau untersucht und charakterisiert werden. Im folgenden sollen daher anhand einer Kreiselpumpe einige Einsatzmöglichkeiten beschichteter Bauteile beispielhaft vorgestellt werden.

Kreiselpumpen sind Strömungsmaschinen, deren Wirkungsweise grundsätzlich auf hydrodynamischen Vorgängen beruht, wohingegen Verdrängerpumpen rein hydrostatisch arbeiten. Ihre Aufgabe ist einen bestimmten Volumenstrom auf ein gefordertes Druckniveau zu bringen. Bei einer Radial-Kreiselpumpe geschieht dies in dem die Flüssigkeit durch den Saugmund angesaugt und durch das Laufrad nach außen sowie in tangentialer Richtung beschleunigt wird, Abb. 9. Im Spiralgehäuse wird die Flüssigkeit zum Druckstutzen (Ausgang) umlenkt und gleichzeitig die zugeführte kinetische Energie zum Teil in Druck umgewandelt (Diffusor) [1].

Angetrieben wird das Laufrad über eine Welle die meist durch Gleitringdichtungen nach außen abgedichtet wird. Der Antrieb kann aber auch wie in diesem Fall, einer magnetgekuppelten Pumpe, über einen mit Magneten bestückten Topf geschehen, der durch ein dünnes Blech, den Spalttopf, vom innen mitdrehenden Rotor getrennt ist, Abb. 10. Die

Lauftradantriebswelle ist in zwei Gleitlagern gelagert, die mediumsgeschmiert sind und von der Druckseite der Pumpe mit Fördermedium versorgt werden. Die Abdichtung der Druckseite des Laufrads zur Saugseite geschieht am Saugmund zwischen Laufrad und Gehäuse über eine ebenfalls mediumsgespülte Gleitringdichtung. Durch eine feststoffbeladene Strömung besonders hoch beanspruchte Bauteile einer solchen magnetgekuppelten Kreiselpumpe sind im folgenden beispielhaft zusammengestellt.

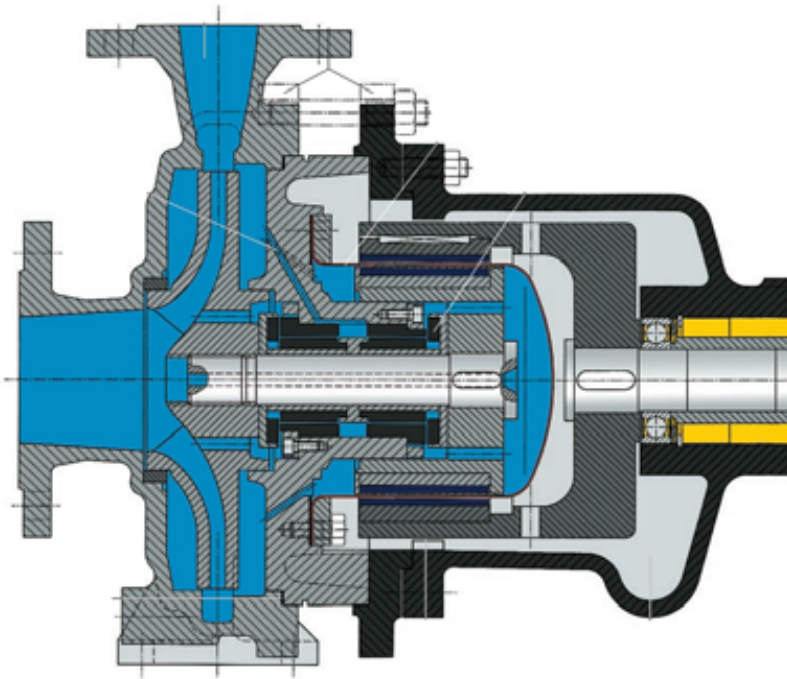


Abb. 9: Schematischer Aufbau Magnetgekuppelten Kreiselpumpe [27]



Abb. 10: Aufbau einer magnetgekuppelten Kreiselpumpe (Hersteller KSB Pegnitz)



Die Laufradschaufeln werden besonders an Ein- und Austrittskante durch Prallströmung und Wirbelbildung beansprucht [11]. Eine Panzerung oder eine komplette Beschichtung mit einer Hartstoffschicht wie Zirkoniumkarbid wäre hier denkbar. Die Gleitringdichtung am Saugmund wird oft aus Siliziumkarbid gefertigt, da dieses gegenüber Erosion sehr widerstandsfähig ist. Jedoch führt ein Trockenlauf der Pumpe, wie er z.B. bei Störungen in der Zufuhr des Fördermediums auftreten kann, an dieser Stelle aufgrund des hohen trockenen Reibwerts des Siliziumkarbids zu sehr starkem Verschleiß und zur schnellen Zerstörung der Gleitringe. Mit gradiertem Zirkoniumkarbid beschichtete Gleitringe könnten im Trockenlauf deutlich geringere Reibwerte und einen geringeren Verschleiß aufweisen [28].

Das gleiche gilt für die mediumsgeschmierten Gleitlager, die oftmals aus Hartmetall bestehen und ebenfalls im Trockenlauf sehr hohe Reibwerte aufweisen. Der Spalttopf ist um magnetische Verluste gering zu halten sehr dünnwandig ausgeführt und wird von dem durch den sehr engen Spalt strömende Medium erosiv stark beansprucht. Auch hier könnte eine Beschichtung mit gradiertem Zirkoniumkarbid die Standzeit erhöhen. Am Spiralgehäuse liegen sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten und eine starke Umlenkung der Strömung vor. Hier könnte die Beschichtung eines kostengünstigen Stahlwerkstoffs einen teuren hochlegierten Spezialwerkstoff ersetzen.

## **2.2 Verschleißuntersuchungen an PVD- und PECVD-Schichten**

Die im Rahmen dieser Dissertation eingesetzte Versuchsmethode des Schwing-Reib-1Verschleiß-Versuchs (SRV-Versuch) zur Untersuchung von Reibung und Verschleiß mittels reversierender Gleitbewegung einer Kugel auf einer ebenen Probe wurde bislang noch nicht sehr intensiv genutzt. Dennoch liegen einige Literaturstellen vor, die im folgenden im Hinblick auf zwei Aspekte ausgewertet werden sollen. Zum einen soll die Aussagekraft, Parameterwahl und Reproduzierbarkeit dieser Methode näher beleuchtet werden, zum anderen sollen Ergebnisse von Untersuchungen an PVD und PECVD-Schichten mit dieser und vergleichbaren Methoden vorgestellt werden.

Es gibt zwei verschiedene Strategien Reibung und Verschleiß zu untersuchen [29]. Zum einen kann es darum gehen konkrete praktische tribologische Probleme zu lösen, z.B. einen Schadensfall zu klären. In diesem Fall müssen zunächst die konkreten Beanspruchungen und Umgebungsbedingungen genau analysiert werden. Dann muss eine geeignete Versuchsvorrichtung gefunden oder neu entworfen werden und überprüft werden, ob die Verschleißerscheinungen mit denen des untersuchten Anwendungsfalls identisch bzw. vergleichbar sind. Nun können mithilfe dieser Untersuchungsmethode Lösungen des Problems gesucht, analysiert und bewertet werden.

Zum anderen kann das Ziel sein neue Materialien, wie z.B. gradierte Zirkoniumkarbid-schichten, für tribologische Anwendungen grundlegend zu charakterisieren ohne einen konkreten Anwendungsfall, also z.B. eine ganz bestimmte Pumpe mit tribologischen Problemen an einer Gleitringdichtung, vor Augen zu haben. In diesem Fall sollte das neue

Material unter möglichst vielen Bedingungen, Umgebungsbedingungen und Parametern, untersucht werden um eine sogenannte „Verschleißkarte“ (wear map) zu erstellen und eine möglichst umfassende Abschätzung der möglichen Anwendungsfelder zu liefern. Da dies sehr zeitaufwendig ist, werden hierfür „Screening Test“ Methoden gesucht, die Zeit und Geld sparen. Eine solche Methode ist der auch im Rahmen dieser Dissertation eingesetzte Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch [29].

Bei der vorliegenden Arbeit geht es um einen „Screening Test“ an gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten im Hinblick auf Anwendungen im Pumpenbau. Dabei ist der Pumpenbau wiederum ein sehr weit gefasstes Feld mit einer großen Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten und konkreten Beanspruchungen und Umgebungsbedingungen.

Der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch einige Vorteile bei der Anwendung als „Screening Test“ [29]:

- Es werden nur kleine und einfach geformte Proben benötigt.
- Reibwert und Verschleißvolumen können sehr genau bestimmt werden.
- Die Verschleißspuren sind klein und können so sehr gut mittels analytischer Methoden, wie z.B. dem Rasterelektronenmikroskop, untersucht werden.
- Versuche mit und ohne Zwischenmedium sind möglich.
- Es können auch Teile von Original-Bauteilen untersucht werden.

Dennoch muss beachtet werden, dass sich nur dann verlässliche Ergebnisse ergeben, wenn die Versuche nach einer immer gleichen wiederholbaren Standardprozedur durchgeführt werden [29].

### **2.2.1 Untersuchung von Transferschichten**

Wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (DLC-Schichten des Typs a-C:H nach VDI-Richtlinie 2840) sind bekannt für die Ausbildung reibungsmindernder grafithaltiger Transferschichten. Darunter ist eine oberflächennahe Grafitisierung des diamantähnlichen Kohlenstoffs der Schicht gemäß Kapitel 2.1.6 im Reibkontakt und ein Übertrag des gebildeten Grafits auf den Gegenkörper zu verstehen. Die Reibung findet in der Folge nicht mehr direkt zwischen den Oberflächen der reibenden Körper statt sondern innerhalb der so untersuchten Transferschicht. Da im Grafit einzelne Kristallebenen nur schwach miteinander verbunden sind und leicht gegeneinander verschoben werden können, führt dies zu sehr geringen Reibwerten und zu sehr geringem Verschleiß.

Die Ausbildung solcher Transferschichten wurde von verschiedenen Seiten bereits untersucht [26]. Polierte Proben des hochlegierten Kugellagerstahls AISI 440C (1.4125, X105CrMo17) wurden mit einer 1,5 µm dicken DLC-Schicht versehen und im Reibkontakt mit Kugeln des gleichen Stahls getestet. Hierfür wurde ein Ball-On-Disk-Tribometer eingesetzt, bei dem eine runde Probe unter einer mit verschiedenen Kräften (5 N, 10 N, 20 N)

belasteten Kugel rotiert. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 30 %. Es wurden bis zu 500.000 Zyklen (Umdrehungen der Probe) erreicht.

Für den Reibwertverlauf über der Zyklenzahl ergaben sich 3 unterschiedliche Bereiche. Zunächst ist ein deutliches Einlaufverhalten mit abnehmendem Reibwert festzustellen, dann folgt ein kurzer quasistationärer Bereich und dann ein weiterer sehr langer stationärer Bereich. Es konnte mittels Raman-Spektroskopie und Elektronenstrahl-Beugung nachgewiesen werden, dass es im ersten Bereich zur Ausbildung einer ersten dünnen grafithaltigen Kohlenstofftransferschicht in der Verschleißspur und auf dem Gegenkörper kam. Im zweiten Bereich bedingte diese dünne Kohlenstofftransferschicht den verringerten Reibwert. Im dritten Bereich kam es zur Ausbildung einer deutlich dickeren Kohlenstofftransferschicht, die eine nochmalige deutliche Reduktion des Reibwerts auf Werte von 0,05 bis 0,08 bewirkte. Das Erhöhen der Last von 5 N auf 20 N beschleunigte den Einlaufvorgang und führte im dritten Bereich zu etwas höheren Reibwerten. Der Verschleiß über 500.000 Zyklen war insgesamt sehr gering [26].

Mittels der selben Versuchsvorrichtung wie zuvor wurde speziell der Einfluss von Last und Gleitgeschwindigkeit bzw. der Frequenz des Ball-On-Disk-Tribometers untersucht [30]. Als Gegenkörper kam eine Zirkoniumoxidskugel auf einer DLC-beschichteten Siliziumkarbidprobe zum Einsatz. Mittels Transmissionselektronenmikroskop konnte eine diamantähnliche Nahordnung der Kohlenstoffatome der amorphen Schicht in Bereichen mit im Mittel etwa 25 nm Durchmesser ermittelt werden. In den untersuchten Transferschichten (Verschleißpartikeln) konnten Grafitstrukturen mit 3 nm bis 4 nm Größe nachgewiesen werden. Bei geringer Last (1 N) und Gleitgeschwindigkeit wurde ein relativ hoher stationärer Reibwert von 0,18 gemessen, ohne dass eine Grafitisierung festgestellt werden konnte. Auch eine Verlängerung der Versuchsdauer führte zu keiner Grafitisierung. Bei gleicher Last und hoher Gleitgeschwindigkeit war der stationäre Reibwert mit 0,06 deutlich niedriger und eine Grafitisierung war nachweisbar. Auch bei höherer Last und geringer Gleitgeschwindigkeit war ein geringer stationärer Reibwert und eine Grafitisierung festzustellen. Besonders schnell wurde der niedrige stationäre Reibwert bei hoher Last und hoher Gleitgeschwindigkeit erreicht [30].

Aus der abnehmenden Zyklenzahl bis zum Erreichen des stationären Reibwerts bei höherer Gleitgeschwindigkeit konnte geschlossen werden, dass die Gleitgeschwindigkeit einen stärkeren Einfluss auf die Grafitisierung und Ausbildung der Transferschicht hat als die Last. Dabei läuft die Ausbildung der Transferschicht nach dem folgenden Muster ab: Infolge der Temperaturerhöhung im Reibkontakt vor allem an Rauigkeitsspitzen kommt es zur Effusion von Wasserstoff aus der Schicht. Dies schwächt die diamantähnliche Struktur, so dass es unter den Scherkräften durch die Gleitbewegung zur Bildung von Grafit und zum Übertrag auf den Gegenkörper kommt. Die Temperaturerhöhung im Reibkontakt ist um so stärker je öfter die Schicht pro Zeiteinheit von der Kugel überfahren wird also je höher die Gleitgeschwindigkeit (Drehzahl des Ball-On-Disk-Tribometers) ist, da dadurch zwischen

zwei Zyklen weniger Zeit für das Ableiten der eingebrachten Wärme bleibt. Für die vorliegende Reibpaarung wurden Blitztemperaturen von bis zu 1000 °C abgeschätzt. Dies bedingt die Abhängigkeit der Grafitisierung von der Gleitgeschwindigkeit. Da die Scherkräfte mit steigender Last zunehmen, nimmt auch die Grafitisierung mit der Last zu. Dieser Effekt scheint bei der untersuchten Reibpaarung jedoch nicht so ausgeprägt zu sein. Bei zu geringen Temperaturen und Scherkräften tritt keine Grafitisierung und Transferschichtbildung auf [30].

Dies konnte auch in einer weiteren Untersuchung bestätigt werden, bei der bei einer niedrigen Temperatur von -10 °C im Gegensatz zu 25 °C keine Grafitisierung und in der Folge hohe Reib- und Verschleißwerte auftraten [24].

**Schlussfolgerungen für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten:** Mit dem Auftreten grafithaltiger Transferschichten ist auch bei den zu untersuchenden Schichten zu rechnen, da diese in Oberflächennähe wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten sind. Unter welchen Bedingungen dies auftritt und in wieweit sich dies auf mögliche Anwendungen in Pumpen auswirkt soll im Rahmen dieser Dissertation untersucht werden.

### 2.2.2 Einfluss des Wasserstoffgehalts der Schicht

Aufgrund der Herstellung wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoffschichten mittels Plasma-Reaktivgasabscheidung aus einem Kohlenwasserstoffgas, wie z.B. Methan oder Acetylen (Ethin), wird während des Abscheideprozesses nicht nur Kohlenstoff sondern auch Wasserstoff in die Schicht eingebaut. Der Wasserstoffgehalt der Schicht hängt dabei im wesentlichen vom Wasserstoffgehalt des Reaktivgases ab. Je höher dieser ist um so mehr Wasserstoff wird in die Schicht eingebaut. So kann beispielsweise durch Verwendung eines Gemisches aus 25 % Methan und 75 % Wasserstoff extrem viel Wasserstoff in die Schicht eingebaut werden [31]. Bei der Herstellung wasserstofffreier amorpher Kohlenstoffschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) wird der Kohlenstoff dagegen durch Sputtern oder Lichtbogenverdampfung eines Kohlenstofftargets zur Verfügung gestellt und ohne Beteiligung von Wasserstoff zur Schicht aufgebaut, Kapitel 2.1.4.

So wurde der Einfluss des Wasserstoffgehalts amorpher Kohlenstoffschichten auf deren Reibungsverhalten mittels Ball-On-Disk-Versuchen untersucht (Last 10 N, Gleitgeschwindigkeit 0,3 – 0,5 m/s, Gleitweg 2 – 5 km) [31]. Dabei waren sowohl die Rundproben als auch die Kugeln beschichtet, beide aus Werkzeugstahl M50 (1.3551, 80MoCrV42-16). Die Versuche wurden in trockenem Stickstoff (Inertgas) und feuchter Laborluft durchgeführt. Es ergab sich ein mit zunehmendem Wasserstoffgehalt sehr stark abnehmender Reibwert in trockenem Stickstoff, Abb. 11. Eine genauere Betrachtung des Reibwertverlaufs ergab, dass der Reibwert der hochwasserstoffhaltigen Schicht über die gesamte Versuchszeit sehr gering (ca. 0,005) war, Abb. 12 (A). Der Reibwert der wasserstofffreien Schicht lag dagegen zunächst sehr hoch bei 0,65, solange Schicht gegen Schicht rieb, und fiel nach

etwa 2000 s beim Durchreiben der Schicht auf der Kugel auf 0,25 ab. Der gleiche Versuch wurde mit Änderung des Umgebungsmediums nach 1800 s durchgeführt, Abb. 12 (B).

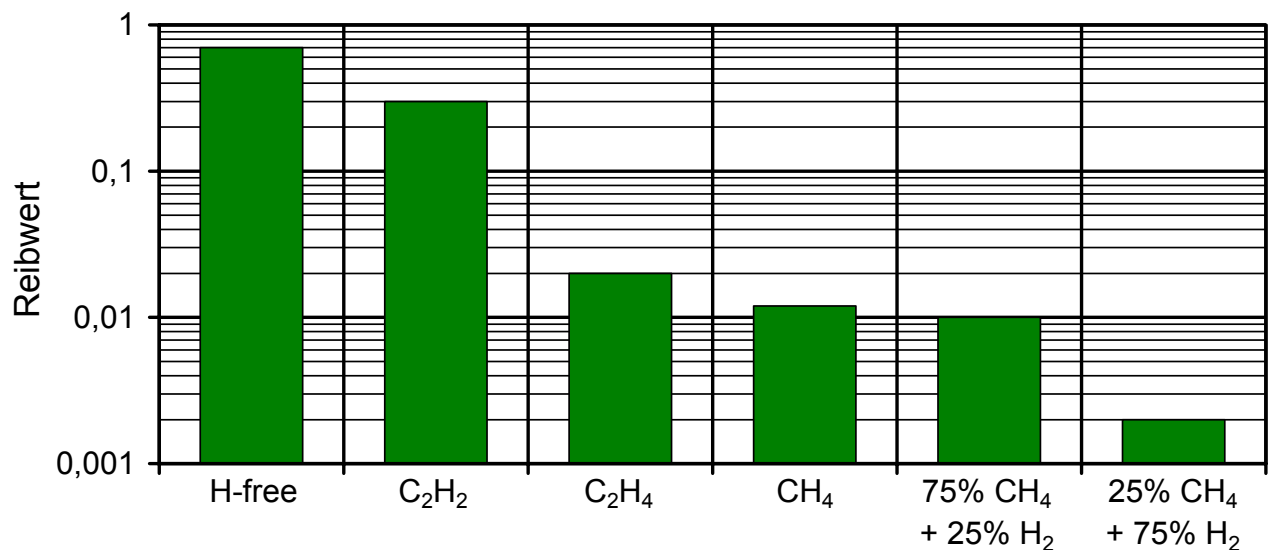


Abb. 11: Reibwerte verschiedener amorpher Kohlenstoffschichten in trockenem Stickstoff abhängig vom Reaktivgas bei der Herstellung: Links wasserstofffrei (H-free DLC), rechts extrem wasserstoffhaltig (25 % CH<sub>4</sub> + 75 % H<sub>2</sub>) [31]

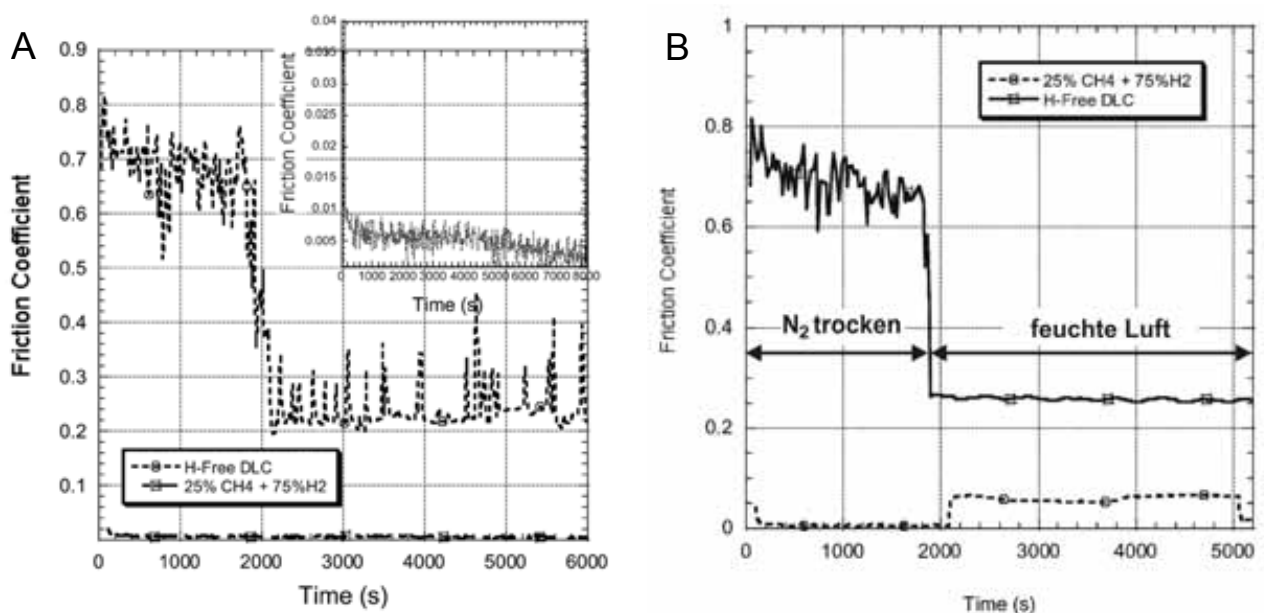


Abb. 12: Reibwertverlauf einer wasserstofffreien (H-Free DLC) und einer extrem wasserstoffhaltigen (25 % CH<sub>4</sub> + 75 % H<sub>2</sub>) amorphen Kohlenstoffschicht in trockenem Stickstoff (A), mit Änderung des Umgebungsmediums nach etwa 1800 s (B) [31]

Zunächst lief der Versuch in trockenem Stickstoff, dann wurde feuchtere Laborluft der Zutritt zum Reibkontakt gestattet. In der inerten trockenen Atmosphäre ergab sich der bekannte Reibwertverlauf (siehe oben). Die Zugabe von feuchter, reaktiver Luft bewirkte bei der wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschicht einen Abfall des Reibwerts auf 0,25 und bei der wasserstoffhaltigen Schicht einen Anstieg um das 20-fache auf immer noch geringe 0,06.

**Das beobachtete Verhalten wird in [31] wie folgt analysiert:** Das Reibverhalten amorpher Kohlenstoffschichten wird maßgeblich durch die an der Oberfläche vorliegende Art der Bindung, also starke kovalente Sigma-Bindung wie im Diamant oder schwache Pi-Bindung wie im Grafit ( $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -hybridisiert gemäß Kapitel 2.1.6), sowie die Absättigung freier Bindungen durch reaktive Spezies bestimmt.

Die extrem niedrigen Reibwerte bei gegeneinander reibenden stark wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten in inerter Atmosphäre sind auf das Absättigen an der Oberfläche vorliegender freier Atom-Bindungen durch Wasserstoffatome zurückzuführen. Der übermäßig in die Schicht eingebaute Wasserstoff dient hierfür als Reservoir zum Ausgleich von Verlusten. Denn adhäsiver Verschleiß, der bei glatten Oberflächen wie den vorliegenden dominiert, beruht auf Interaktionen der reibenden Flächen auf atomarer Ebene. Freie Atombindungen führen hier zu stärkeren Kräften oder gar zu festen Bindungen zwischen berührenden Flächen (Adhäsion) und damit zu hohen Reibkräften. Das Absättigen dieser durch Fehlordnungen im Kohlenstoffgitter vorhandenen freien Bindungen durch Wasserstoff verhindert dies.

Das Verhalten amorpher Kohlenstoffschichten in inerter Atmosphäre das von hohen Reibwerten geprägt ist bestätigt diese Theorie. Diese bauen aufgrund ihrer diamantähnlichen Struktur mit starken Sigma-Bindungen, zum Reibpartner eine sehr starke adhäsive Bindung auf, da die durch Fehlordnungen immer vorhandenen freien Bindungen direkt miteinander interagieren können. Dies führt besonders bei gleichartigen Reibpartnern (z.B. Schicht auf Schicht) zu sehr hohen Reibwerten (0,65). Durch die Zugabe von feuchter Luft können diese freien Bindungen durch Wassermoleküle oder Sauerstoff abgeschirmt bzw. abgesättigt werden und der Reibwert sinkt. Genauso führt der Reibkontakt mit einem weniger ähnlichem Reibpartner wie Stahl, nach dem Durchreiben der Schicht auf der Kugel, zu einem Absinken des Reibwerts. Dieser ist bei der wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschicht dennoch immer noch um den Faktor vier höher als bei der wasserstoffhaltigen.

Zudem gibt es für Schichten mit hohem Wasserstoffgehalt die Theorie, dass die durch die gebundenen Wasserstoffatome an der Oberfläche ungleichmäßig verteilte Ladung (bindende Elektronen innen, positive Wasserstoffkerne außen) zu abstoßenden Effekten zwischen zwei beschichteten Oberflächen führen kann. Dies verringert die Reibung weiter auf extrem niedrige Werte von nur 0,003. In der Gegenwart von Luftfeuchtigkeit würde dieser Effekt im Reibkontakt nicht mehr Auftreten [31].

**Als Fazit kann festgehalten werden,** dass Art und Ausmaß der chemischen Interaktionen zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sowie Kohlenstoff und adsorbierten Atomen an den im Reibkontakt stehenden Oberflächen das Reibungs- und Verschleißverhalten amorpher Kohlenstoffschichten ganz wesentlich bestimmen. Extrem niedrige Reibwerte kleiner 0,005 können nur für hoch wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten in trockener Inertgasatmosphäre oder im Vakuum erreicht werden. Feuch-

tigkeit erhöht den Reibwert dieser Schichten deutlich. Für wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten verringert das Vorhandensein von Feuchtigkeit den Reibwert [31, 32].

**Schlussfolgerungen für die eigenen Untersuchungen:** Die wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten werden mit Acetylen ( $C_2H_2$ , Ethin) als Reaktivgas hergestellt und befinden sich damit eher auf der wasserstoffarmen Seite, Abb. 11. Daher sind keine extrem niedrigen Reibwerte unter 0,005 zu erwarten. Wie gering die tatsächlich auftretenden Reibwerte und wie stark abhängig diese von den Umgebungsbedingungen sind soll untersucht werden. Darüber hinaus besteht noch Klärungsbedarf, wie das Auftreten der Hartstoffphase Zirkoniumkarbid das Reibungs- und Verschleißverhalten beeinflusst.

### 2.2.3 Einfluss verschiedener Zwischenmedien

Mit Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchen können auch verschiedene Zwischenmedien im Reibkontakt untersucht werden. So können z.B. Natriumchlorid-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen tropfenweise in die Reibkontaktzone gegeben [33] werden. Untersucht wurden zwei austenitische Stähle und eine Titanlegierung im Reibkontakt mit einer austenitischen Stahlkugel und einer Aluminiumoxidskugel (Parameter: Last 10 N, Frequenz 20 Hz, Hub 0,2 mm, 100.000 Zyklen).

Die durchgeführten Untersuchungen lassen die folgenden Schlussfolgerungen zu: Die Versuchsmethode Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch ist zur Untersuchung des Reibungs- und Verschleißverhaltens in flüssigen Medien geeignet. Im Falle der austenitischen Stähle liefern keramische Kugeln mit austenitischen Stahlkugeln gut vergleichbare Ergebnisse, die besser auszuwerten sind. Für die untersuchten Werkstoffkombinationen sinkt der Reibwert mit steigender Salzkonzentration, der Verschleiß nimmt zu [33].

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie zuvor wurden wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (DLC-Schichten des Typs a-C:H nach VDI-Richtlinie 2840) abgeschieden auf einem der oben verwendeten austenitischen Stähle untersucht [34]. Diese sind in ihrer Zusammensetzung der an der Oberfläche von gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten vorliegenden Zusammensetzung ähnlich. Die Versuche wurden im Gegensatz zu [33] nicht über 100.000 sondern über 300.000 Zyklen durchgeführt.

Die DLC-Schicht reduzierte den Reibwert nahezu unabhängig vom Salzgehalt der Lösungen für beide Gegenkörper auf sehr geringe 0,05 bis 0,08. Der Verschleiß beträgt für die beschichtete Probe in destilliertem Wasser nur ein Zehntel des Werts der unbeschichteten Probe. Bei maximalem Salzgehalt von 4 % beträgt er sogar nur noch ein Hundertstel des Wertes.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass beim austenitischen Stahl vorhandene Schutzschichten (Passivschichten) durch die Reibung abgetragen werden und der einsetzende aktive Korrosionsprozess stark zum Materialverlust beiträgt. Die untersuchte DLC-Schicht ersetzt die natürliche Schutzschicht in zweifacher Weise. Zum einen reduziert sie den Reibwert ganz erheblich. Zum anderen ist sie selbst chemisch weitgehendst inert und

korrodiert nicht. Dadurch wird der Verschleiß ganz erheblich reduziert. Allerdings bleibt zu berücksichtigen, dass es bei längerem Einsatz in korrosiver Umgebung durch Fehler in der Schicht zur Korrosion des Grundwerkstoffs kommen kann [34].

**Für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen** bedeutet dies, dass eine Untersuchung der Werkstoffverbünde in salzhaltigen wässrigen Medien, wie sie z.B. in Pumpen vorkommen, mittels Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchen durchgeführt werden kann. Der Einsatz keramischer Kugeln als Gegenkörper erscheint sinnvoll. Gradierten Zirkoniumkarbidschichten ähnliche wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten können für austenitische Stähle in salzhaltigen wässrigen Medien zu einer deutlichen Reduktion von Reibung und Verschleiß führen. Ob und in welchem Umfang dies für die hier untersuchten Schichten ebenfalls zutrifft, soll untersucht werden.

#### **2.2.4 Einfluss der Luftfeuchtigkeit**

Für ungeschmierte Reibkontakte wurde der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft auf das Reibungs- und Verschleißverhalten untersucht. Im Hinblick auf die Bedingungen in Pumpen kann gesagt werden, dass auch hier, z.B. bei störfallbedingtem Trockenlauf oder dem Selbstansaugen, eine veränderliche relative Luftfeuchtigkeit vorliegen kann.

Bei rein metallischem Reibkontakt ergeben sich z.B. für die Reibpaarungen Wälzlagerstahlkugel auf Wälzlagerstahlprobe und austenitische Stahlkugel auf austenitischer Stahlprobe im Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch die folgenden Abhängigkeiten von der Luftfeuchtigkeit: Bei Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 5 % r.F. auf 95 % r.F. fällt der Reibwert für das Wälzlagerpaar von etwa 0,8 auf etwa 0,5 und für das austenitische Paar steigt er von etwa 0,5 auf etwa 0,8, gemessen für Temperaturen zwischen 5 °C und 70 °C. In beiden Fällen nimmt der Verschleiß für steigende relative Luftfeuchtigkeit stark ab [35]. Eine mögliche Erklärung ist, dass die erhöhte Luftfeuchtigkeit zur zunehmenden Ausbildung eines Feuchtigkeitsfilms führt, der beide Reibpartner voneinander trennt. Für den Wälzlagerstahl reduziert dies die Reibung. Beim austenitischen Stahl führt die dadurch mögliche Korrosion in Verbindung mit der Reibung zum Entfernen der Passivschicht, die diesen Stählen eigen ist. Dadurch kommt es zum direkten metallischen Kontakt und die stark adhäsive Neigung des chrom- und nickelhaltigen Stahles bewirkt eine Erhöhung des Reibwerts.

Für wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten kann ebenfalls ein deutlicher Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Reibungs- und Verschleißverhalten festgestellt werden. So wurde speziell der Einfluss der Luftfeuchtigkeit mittels Ball-On-Disk-Versuchen von Zirkoniumoxidkugeln auf beschichteten Siliziumkarbidproben untersucht (Last 10 N, Temperatur 25 °C, Gleitgeschwindigkeit 0,5 m/s) [24]. Durch die rein keramischen Komponenten war eine Korrosion eines Reibpartners ausgeschlossen.



Für trockene Luft (0 % r.F.) wurde nach kurzem Einlaufen ein schnelles Absinken des Reibwerts von 0,07 auf 0,02 festgestellt. Bei mittlerer Luftfeuchtigkeit von 40 % r.F. wurde erst nach sehr langer Versuchszeit (Faktor 10-20 gegenüber 0 % r.F.) ein Abnehmen des Reibwerts von 0,16 auf 0,075 beobachtet. Bei 100 % r.F. ergab sich ein konstanter Reibwert von 0,1.

Als Ursache für dieses Verhalten kommen mehrere Effekte in betracht. Zunächst ist davon auszugehen, dass sich mit zunehmender Luftfeuchtigkeit ein Feuchtfilmschicht auf der Oberfläche ausbildet. Das Wasser behindert im Falle einer Adsorption die Wasserstoffdiffusion an die Oberfläche der Schicht. Der Wasserstoff verringert jedoch wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben die Adhäsionsneigung, indem er freie Bindungen absättigt, so dass dadurch der Reibwert zunimmt. Des Weiteren kühlt ein Feuchtfilmschicht die Oberfläche und verhindert so die Entstehung hoher Blitztemperaturen die in den Kontaktpunkten zu einer Grafitisierung der Schicht führen würden. In der Folge wird die Ausbildung von grafitartigen Transferschichten (siehe auch Kapitel 2.2.1), die für geringe Reibwerte sehr wichtig sind, stark verzögert, wie bei 40 % r.F., oder gar komplett verhindert, wie in diesem Fall bei 100 % r.F.. Es wird auch von einer Oxidation des Kohlenstoffs (Typ: C=O) in feuchter Umgebung berichtet, die ebenfalls die Reibung erhöht. Außerdem kann kondensiertes Wasser das Ablösen und Entfernen eventuell entstandener Grafit-Transferschichten aus der Reibkontaktzone bewirken. Ein Metallgehalt von etwa 15 % soll eine weniger große Empfindlichkeit gegenüber veränderter Luftfeuchtigkeit bewirken. Zudem kann ein Hinzudotieren von Silizium unter Feuchtigkeitseinfluss die Ausbildung siliziumdioxidhaltiger Transferschichten bewirken, die den Reibwert reduzieren. So könnte ein geringer Reibwert bei niedrigen und hohen Luftfeuchtigkeiten realisiert werden [24].

**Für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen** bedeutet dies, dass die relative Luftfeuchtigkeit bei Reibkontakten ein wesentlicher Einflussfaktor sein kann und bei Versuchen als entscheidender Parameter auf jeden Fall überwacht, geregelt und untersucht werden sollte.

### 2.2.5 Einfluss der Atmosphäre

Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten sind wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln ausgeführt wurde, bekannt für sehr geringe Reibwerte, abhängig von den Umgebungsbedingungen und der Schichtzusammensetzung. So konnte die Ausbildung von grafitartigen Transferschichten im Reibkontakt nachgewiesen werden [26, 30]. Auch der Einfluss des Wasserstoffgehalts [31] sowie der Luftfeuchtigkeit [24] wurde untersucht. Dabei wurden Hinweise auf physikalische und chemische Interaktionen der Schicht mit dem Umgebungsmedium, dem Zwischenstoff und dem Gegenkörper gefunden.

An anderer Stelle werden die chemischen Reaktionen die beim Reibkontakt einer Stahlkugel (AISI 52100 entspricht Wälzlagerstahl 100Cr6) mit einer wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschicht auftreten mittels Röntgeninduzierter-Photoelektronen-Spektroskopie

(XPS) an Verschleißspuren nach Ball-On-Disk-Versuchen in unterschiedlichen Atmosphären untersucht [32]. Die Schichten wurden auf Silizium-Wafern mit Plasma-CVD in einer Methan-Argon-Atmosphäre bei 140 °C Substrattemperatur abgeschieden und hatten eine Dicke von etwa 0,64 µm, eine Härte von ca. 15,2 GPa und einen E-Modul von ca. 120 GPa. Geprüft wurde mit einer 4 mm Kugel, 2 N Last, einer Gleitgeschwindigkeit von 125 m/min und einer Versuchsdauer von 60 min. Als Umgebungsmedien kamen trockener Stickstoff (inert), normal feuchte Luft mit etwa 40 % r.F., sehr feuchter Stickstoff mit etwa 100 % r.F. und trockener Sauerstoff zum Einsatz.

Die Versuche ergaben in trockenem Stickstoff einen sehr geringen Reibwert von 0,035, in feuchter Luft einen Reibwert von 0,1, in feuchtem Stickstoff einen Reibwert von etwa 0,2 mit leicht ungleichmäßigem Verlauf und in trockenem Sauerstoff einen sehr instabilen Reibwert zwischen 0,2 und 0,4. An den Stahlkugeln wurde in der gleichen Reihenfolge zunehmender Verschleiß festgestellt. Energiedispersive Elementanalysen (EDX) im Rasterelektronenmikroskop ließen eine dicke homogene kohlenstoffhaltige Transferschicht auf der ersten Kugel (trockener Stickstoff) erkennen. Eine dünnere kohlenstoffhaltige Transferschicht wurde auch auf der zweiten Kugel (feuchte Luft) nachgewiesen. Auf der dritten und vierten Kugel war kein Kohlenstoff zu finden und der Verschleiß war hier deutlich stärker.

Die Röntgeninduzierte-Fotoelektronen-Spektroskopie (XPS) in der Verschleißspur vor und nach dem Versuch ließ für den in trockenem Stickstoff gelaufenen Versuch keine Änderungen bei den in der Schicht festgestellten Bindungsarten erkennen. Hauptsächlichste Bindungsart war hier die einfache C-C oder C-H-Bindung, die nicht voneinander zu unterscheiden jedoch typisch für wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten sind, sowie geringe Anteile an C-O und noch geringere an C=O-Bindungen, die auf adsorbierten Sauerstoff an der Oberfläche hindeuten. Für den in feuchter Luft gelaufenen Versuch nahm der Anteil an C-O und C=O-Bindungen nach dem Versuch zu, zusätzlich traten O-C=O-Bindungen auf. Für die Versuche in feuchtem Stickstoff und trockenem Sauerstoff war der Anteil der C-C bzw. C-H-Bindung nach dem Versuch stark verringert, die C-O, C=O, und O-C=O-Bindung trat noch wesentlich stärker hervor. Zudem wurde eine Fe-C-Bindung festgestellt.

Die in den Verschleißspuren nach den Versuchen aufgetretenen Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung können wie folgt interpretiert werden. Zunächst entstehen im Reibkontakt an der Oberfläche der Schicht infolge der durch Scherkräfte eingebrachten Energie Kohlenstoffradikale (Atome oder Atomcluster mit ungepaarten Elektronen / freien Bindungen) durch Aufbrechen von C-C und C-H-Bindungen. Im Falle von trockenem Stickstoff können diese mangels Reaktionspartnern nur wieder mit anderen Kohlenstoffradikalen rekombinieren, so dass sich grafitähnliche Strukturen mit guter Trockenschmierwirkung ausbilden, die zu geringer Reibung führen. Dieser Vorgang findet in geringerem Umfang auch in feuchter Luft statt, die sowohl Wasser als auch Sauerstoff enthält. Parallel

dazu reagieren die Radikale jedoch auch mit Wasser- und Sauerstoffmolekülen, wodurch sich C-O, C=O, und O-C=O-Bindungen ergeben. Dass sowohl Wasser als auch Sauerstoff eine Rolle spielt ist den Versuchen in feuchtem Stickstoff, der keinen Sauerstoff enthält, und trockenem reinen Sauerstoff, der kein Wasser enthält, zu entnehmen. In beiden Fällen werden verstärkt Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen beobachtet, die durch Reaktion der Kohlenstoffradikale mit Wasser oder Sauerstoff entstehen. Zusätzlich kommt es zu einer Reaktion des Kohlenstoffs der Schicht mit dem Eisen der Stahlkugeln (Fe-C-Bindungen). Außerdem wurden auch Eisen-Sauerstoff-Bindungen gefunden, die auf eine Oxidation oder Korrosion des Eisens hindeuten.

In inerter Atmosphäre (trockener Stickstoff) kommt es zu keinen chemischen Reaktionen und zur Ausbildung einer kohlenstoffreichen grafitähnlichen Transferschicht, die einen sehr geringen und stabilen Reibwert bewirkt. Ein zunehmendes Wasser- oder Sauerstoffangebot führt durch die infolge der Reibung eingebrachte Energie zur Reaktion des Kohlenstoffs der Schicht mit diesen Spezies. Auch Reaktionen mit dem Eisen des Gegenkörpers werden beobachtet. Dies behindert bzw. verhindert die Ausbildung der kohlenstoffreichen grafitähnlichen Transferschicht und führt zu starkem adhäsivem Verschleiß. Dadurch steigt der Reibwert und auch der Verschleiß an der gegenüber der Schicht weicheren Stahlkugel stark an [32].

**Schlussfolgerungen für die eigenen Untersuchungen:** Da auch in Pumpen wasser- und sauerstoffhaltige bzw. wasser- und sauerstofffreie flüssige und bei Trockenlauf auch gasförmige Medien auftreten können erscheint eine Untersuchung der gradierten Zirkoniumkarbidschichten in unterschiedlich reaktiven gasförmigen Umgebungen sinnvoll.

### 2.2.6 Einfluss einer Plasmanitrierung

Bei der Plasmanitrierung wird mittels Plasmaentladung im Vakuum Stickstoff in die oberflächennahe Randzone eines Werkstoffs implantiert. Der interstitiell eingebaute Stickstoff verspannt das Kristallgitter und erhöht die Härte. Außerdem kann die Schichthaftung verbessert werden.

Der Einfluss einer Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs auf das Verschleißverhalten des Werkstoffverbunds wurde bereits für verschiedene Schicht-Grundwerkstoff-Kombinationen untersucht. So wurde mit einer Titannitridschicht auf plasmanitriertem Warmarbeitsstahl X40CrMoV51 (1.2344) eine Verringerung des Verschleißes infolge der Plasmanitrierung festgestellt [36]. Diese wurde auf die Erhöhung der Härte des Grundwerkstoffs durch die Plasmanitrierung zurückgeführt, da dieser dadurch nach dem Durchreiben der Schicht der Beanspruchung besser standhielt.

Andere Untersuchungen befassten sich damit, wie die Plasmanitrierung des Vergütungsstahls 42CrMo4 (AISI 4140H) im Vergleich zum Härten die Haftung und den Verschleiß von Titanaluminiumnitrid, Titannitrid und wasserstofffreiem amorphem Kohlenstoff (ta-C) beeinflusst [37]. Mittels Scratch-Tests wurde ermittelt, dass die Plasmanitrierung bei allen

Schichten zu höheren kritischen Lasten führte (besserer Haftung). Als eine mögliche Ursache wurde angesehen, dass vom Grundwerkstoff ausgehende Risse von der leicht porösen stickstoffhaltigen Verbindungsschicht in der oberflächennahen Randzone des plasmanitrierten Grundwerkstoffs gestoppt wurden. Außerdem wurde für den plasmanitrierten 42CrMo4 im Scratch-Test eine bessere Stützwirkung aufgrund verringerter plastischer Deformation des Grundwerkstoffs gegenüber vergütetem 42CrMo4 festgestellt. So wurde die Schicht weniger deformiert und der Werkstoffverbund konnte höhere Lasten ertragen. Die verbesserte Haftung war auch im Verschleißtest für einen geringeren Verschleiß der Schichten auf plasmanitriertem Grundwerkstoff verantwortlich.

Ein wichtige Erkenntnis brachte eine Auger-Elektronen-Spektroskopie am Übergang der Schichten zum Grundwerkstoff. Bei der Beschichtung wurde zwischen Schicht und Grundwerkstoff zur Haftungsverbesserung bei allen Schichten eine dünne Titanverbindungsschicht aufgebracht. Für den plasmanitrierten Grundwerkstoff legte die räumliche Überlappung des Titans dieser Verbindungsschicht mit dem stickstoffhaltigen Grundwerkstoff eine chemische Reaktion der beiden miteinander nahe. Dies führte zu einer chemischen Verbesserung der Haftung der gesamten Schicht auf dem plasmanitrierten Grundwerkstoff [37].

**Schlussfolgerungen für die eigenen Untersuchungen:** Die Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs könnte auf für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Werkstoffverbunde eine Verbesserung des Verschleißverhaltens erbringen.

### 2.2.7 Silizium-Dotierungen in gradierten Zirkoniumkarbidschichten

Bei der Entwicklung der gradierten Zirkoniumkarbidbeschichtungen wurde auch der Einfluss einer Silizium-Dotierung im oberen Bereich der Schicht untersucht. Dazu wurde bei der Herstellung während der letzten Phase des Abscheideprozesses ein weiteres Target mit Silizium zugeschaltet, so dass Silizium mit in die Schicht eingebaut wurde. Ziel war es die Reibeigenschaften bei hohen Luftfeuchtigkeiten zu verbessern, da Silizium für die Ausbildung reibungsmindernder Transferschichten im Reibkontakt bei Gegenwart von Wasser bekannt ist. Bei den durchgeführten Versuchen mittels Ball-On-Disk-Tribometer an so beschichteten Proben konnte jedoch kein durchschlagender Erfolg erzielt werden. Zwar kam es zum Teil zu einer Verminderung des Reibwertes bei Luftfeuchtigkeiten über 50 % r.F. und einem generell positiven Einfluss der Silizium-Dotierung auf den Reibwert. Jedoch war den Verschleißraten mit Silizium-Dotierung kein eindeutig positiver Trend hin zu geringeren Werten im Vergleich zu undotierten Schichten zu entnehmen [38].

### 2.2.8 Gradierte Zirkoniumkarbidschichten im geschmierten Reibkontakt

Durch D. T. van Bebber wurden mit einem Verschleißprüfstand verschiedene PVD-Schichtsysteme auf ihre Tauglichkeit für den Einsatz in Verdrängerpumpen untersucht [28]. Als Schmierstoff wurde synthetischer Ester verwendet, der da er frei von umweltschädlichen Additiven war, eine erhöhte Beanspruchung für das Tribosystem bedeutete.

Der Prüfstand bestand aus zwei gegeneinander rotierenden Ringproben, die mit einer Normalkraft belastet wurden und von innen nach außen von dem Medium durchströmt wurden. Durch die unterschiedliche Größe der Ringe ergab sich nach dem Versuch ein Absatz der die Messung des Verschleißbetrages mittels Tastschriebverfahrens ermöglichte. Drehzahl, Drehmoment (Haltekraft) und Normalkraft wurden während des Versuchs gemessen. Dadurch konnte der Reibwert in Abhängigkeit von der Drehzahl dargestellt werden (Stribeck-Kurve). Als Gegenkörper kam Vergütungsstahl 42CrMo4, Härte ca. 500 HV, zum Einsatz, ebenso als Substrat für die Beschichtung. Als Referenz diente die Standardpaarung Stahl-Bronze.

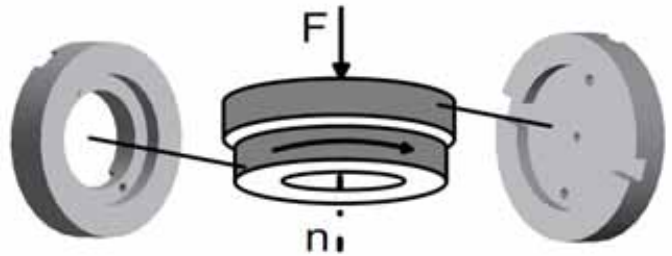


Abb. 13: Modellprüfkörper nach [28]

In einer ersten Untersuchung konnte festgestellt werden, dass das Einlaufen der Reibpaarung zu einer deutlichen Redzierung des Reibwertes im flüssiggeschmierten Reibkontakt führt. Durch das Abtragen der Rauigkeitsspitzen auf der Oberfläche erhöht sich der Traganteil, die dazwischen noch vorhandenen Rauigkeitstäler dienen als Flüssigkeitsreservoir besonders im Mischreibungsgebiet. Ein weitere Vorteil wäre eine geringe Haftreibung, also ein geringer Reibwert bei ganz geringen Drehzahlen des Tribometers. Diese verhindert beispielsweise in diskontinuierlich arbeitenden Verdrängerpumpen wie einer Axialkolbenpumpe, die in diesem Fall als Anwendungsbeispiel diente, zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß in den Umkehrpunkten des Kolbens.

Nach einigen Versuchen konnte in dieser Arbeit eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht entwickelt werden, die ein für diesen Anwendungsfall hervorragendes Eigenschaftsprofil besaß. Durch eine weiche Kohlenstoff-Decklage auf einer harten Schicht entsprechend der Gradierung wurde im geschmierten Kontakt mit Stahl erreicht, dass es zunächst zu einem deutlichen Einlaufverhalten kommt. Dabei werden Rauigkeitsspitzen der weichen Schicht abgetragen. Dadurch wird der Verschleiß anschließend sehr gering und eine lange Haltbarkeit konnte nachgewiesen werden. Die Haftreibung beim Anlaufen des Tribometers war ebenso wie der Verschleiß deutlich geringer als bei der Standardpaarung Bronze/Stahl und bei jeder anderen untersuchten Beschichtung. Zuletzt konnte auch eine im Vergleich zur Standardpaarung wesentlich höhere Tragfähigkeit mit gradiertem Zirkoniumkarbidschicht festgestellt werden [28].

## 2.3 Korrosionsuntersuchungen an PVD- und PECVD-Schichten

Im folgenden wird ein Überblick über Korrosionsuntersuchungen an PVD- und PECVD-Schichten gegeben.

### 2.3.1 Korrosionsuntersuchungen an Titannitrid und Chromaluminiumnitrid

Zwei bekannte und zum Verschleißschutz weit verbreitete PVD-Schichtsysteme sind Titannitrid und Chromaluminiumnitrid. Um deren Potenzial als Korrosionsschutzschichten zu erforschen, untersuchte A. Schrey in seiner Dissertation [39] deren Korrosionsverhalten mittels elektrochemischer Messmethoden. Dabei wurden zwei Problemfelder erkannt, die Korrosion der Schichten selbst sowie die Porosität der Schichten, die zu Kontaktkorrosion und zur bevorzugten Auflösung des Grundwerkstoffs führt. Die Bestimmung der Porosität bei dünnen Schichten mittels Farbeindringprüfung und elektrografischen Abdruck wurde als ungeeignet, weil zu ungenau und zu unzuverlässig, beurteilt. Die Impedanzspektroskopie wurde zu der Zeit, zu der diese Arbeit entstand, aufgrund der großen Datenmenge als zu schwierig aber aussichtsreich eingeschätzt.

Daher wurden zur Untersuchung beschichteter Proben Messungen des **freien Korrosionspotenzials, potenziostatische Halteversuche und hauptsächlich Polarisationsversuche** eingesetzt. Darüber hinaus wurden **Kontaktkorrosionsversuche** durchgeführt, bei denen eine beschichtete und eine unbeschichtete Probe getrennt von einander in ein Medium eingetaucht wurden. Die Potenzialdifferenz wurde gemessen und die beiden Proben wurden über ein Strommessgerät miteinander verbunden. Die bleibende Potenzialdifferenz und der gemessene Kontaktkorrosionsstrom wurden zur Bewertung herangezogen. Außerdem wurde ein Salzsprühtest nach DIN 50021-SS eingesetzt.

Zunächst wurden die beiden Grundwerkstoffe ein Chromstahl (X20Cr13, 1.4021) und ein einfacher austenitischer Chrom-Nickelstahl (X5CrNi1810, 1.4301) in 1-normaler Schwefelsäure und 1-normaler Natriumchlorid-Lösung elektrochemisch vermessen. Beide wiesen in Schwefelsäure ein passives Verhalten auf, in Natriumchloridlösung kam es aufgrund des passivschichtschädigenden hohen Chloridgehalts zu starker Lochkorrosion. Der austenitische Stahl verhielt sich insgesamt edler. Die beiden Schichtwerkstoffe wurden auf Titan als Substrat, da dieses in den gewählten Medien ein beständiges Verhalten aufweist, separat untersucht. Titannitrid wies eine gute Beständigkeit auf, Chromaluminiumnitrid war in Schwefelsäure zum Teil passiv löste sich aber in Natriumchlorid-Lösung aktiv auf.

Solange die Schicht selbst beständig war, war bei den beschichteten Stahlsubstraten letztendlich die Porosität der Schichten entscheidend. Je größer sie war desto mehr wurde die eigene Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffs wirksam. Es wurden in keinem Fall vollständig dichte Schichten gefunden. Als eine Ursache für die Porosität ist die kristalline Struktur der Schichten zu sehen, die Risse und Poren bevorzugt entlang der Kristallitgrenzen entstehen lässt. Mehrlagenschichten konnten hier eine Verbesserung bringen, da sie ein durchgängiges Kristallwachstum vom Substrat zur Oberfläche unter-

brechen und durchgängige Fehler vermeiden. Eine geringere Oberflächenrauigkeit wurde ebenfalls als vorteilhaft für ein gutes Korrosionsverhalten ermittelt, ebenso wie eine verbesserte Oberflächenvorbehandlung durch Ionenätzen, welche die Rauigkeit nochmal herabsetzen und Haftung verbessern kann.

Die Kontaktkorrosionsuntersuchungen ergaben nur für den austenitischen Stahl in Schwefelsäuren einen anodischen Schutz aufgrund des durch die edle Schicht in den Passivbereich erhöhten Potenzials des Stahls. Dies äußerte sich im Versuch durch ein identisches Potenzial beider Proben und einen Strom nahe Null. Bei allen anderen Kombinationen von Grundwerkstoffen, Schichten und Medien kam es zu einer bleibenden Potenzialdifferenz und einem Stromfluss zwischen Schicht und Grundwerkstoff, also Kontaktkorrosion.

Insgesamt konnten die untersuchten Beschichtungen eine relative Verbesserung des Korrosionsverhaltens gegenüber dem unbeschichteten Zustand bewirken. Jedoch war ein dauerhafter vollständiger Schutz des Grundwerkstoffs nicht möglich. Eine porenfreie Schicht konnte nicht garantiert werden [39].

**Schlussfolgerungen für die eigenen Untersuchungen:** Stromdichte-Potenzialkurven sind grundsätzlich für die Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Werkstoffverbunden mit dünnen Schichten geeignet. Es können die Korrosions-Eigenschaften der Schicht selbst wie auch der Einfluss von Schichtfehlern auf die Korrosions-Eigenschaften des Werkstoffverbunds untersucht werden. Die mittlerweile weiter entwickelte Impedanzspektroskopie als Messmethode ist zu prüfen. Inwieweit sich der inerte Charakter des Kohlenstoffs in wässrigen Medien und die fehlerarme amorphe Struktur der gradierten Zirkoniumkarbidschichten positiv auf die Korrosionseigenschaften auswirken ist zu untersuchen.

### 2.3.2 Einfluss der Vorbehandlung

Ganz wesentlich für eine gute Korrosionsbeständigkeit PVD-beschichteter Werkstoffe ist die Fehlerfreiheit der Schicht [40, 41, 42]. Grundsätzlich muss beim Korrosionsschutz durch PVD-Schichten vor allem das Vordringen des Korrosionsmediums zum Grundwerkstoff verhindert werden. Im Allgemeinen besitzen PVD-Schichten stets eine gewisse Mediumsdurchlässigkeit infolge von Mikroporositäten und Schichtfehlern (Pinholes). Diese können z.B. von Werkstoffverunreinigungen (Mangansulfidzeilen, oxidischen Einschlüssen), von Staubpartikeln, die während der Abscheidung auf der Oberfläche haften, oder Metallspritzern (Droplets), die z.B. beim Arc-Verfahren entstehen können, verursacht werden. Auch die Oberflächenrauigkeit, die von der Oberflächen-Endbearbeitung abhängig ist, kann durch Störung des Schichtaufbaus an Rauigkeitsspitzen einen erheblichen Einfluss auf die Fehlerfreiheit von PVD-Schichten haben.

Ist das Korrosionsmedium infolge von Schichtfehlern erst mal zum Grundwerkstoff vorgedrungen, hat dessen Korrosionsbeständigkeit und auch die Haftung der Schichten auf dem Grundwerkstoff einen ganz erheblichen Einfluss auf das Korrosionsverhalten des gesamten Werkstoffverbunds. Ein Vorbehandlungsverfahren, das die Korrosionsbeständigkeit

des Grundwerkstoffs und damit des gesamten Werkstoffverbunds aus Schicht und Grundwerkstoff verbessern könnte, ist die Plasmanitrierung. Bei dieser wird mittels Plasmaentladung im Vakuum Stickstoff in die oberflächennahe Randzone eines Werkstoffs implantiert. Der interstitiell eingebaute Stickstoff verspannt das Kristallgitter und erhöht die Härte. Außerdem kann die Schichthaftung und möglicherweise auch die Korrosionsbeständigkeit des gesamten Werkstoffverbunds verbessert werden.

### 2.3.3 Einfluss der Oberflächenrauigkeit

Die Auswirkungen einer unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit des Grundwerkstoffs auf die Fehlerdichte wurde z.B. für Titannitridschichten (TiN) auf Werkzeugstahl mittels Ferroxy-Test untersucht [43]. Die Untersuchungen ergaben, dass sich für Rauigkeiten  $R_z \geq 5 \mu\text{m}$  die Position der Schichtfehler eindeutig an den Schleifriefen der Oberflächenendbearbeitung orientierte und die Fehlerdichte mit der Rauigkeit stark zunahm. In diesem Rauigkeitsbereich konnte durch eine Erhöhung der Schichtdicke über eine „kritische Schichtdicke“ eine deutliche Verringerung der Fehlerzahl bewirkt werden. Für eine Grundwerkstoff-Rauigkeit  $R_z \leq 3 \mu\text{m}$  war die Fehlerdichte der Titannitridschichten deutlich geringer und unabhängig von der Rauigkeit. Die Schichtfehler traten regellos verteilt auf.

Für Chromnitridschichten (CrN) abgeschieden auf Baustahl wurde nachgewiesen, dass die Oberflächenrauigkeit ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Fehlerdichte im Abscheidungszustand hat [44] und dass die Fehlerdichte wiederum die Häufigkeit und Größe der Ausgangspunkte für die Korrosion bestimmt. Außerdem ergaben diese Untersuchungen, dass eine gute Schichthaftung nach dem Einsetzen der Korrosion deren Fortschritt verlangsamt. Ähnliche Ergebnisse lieferten Untersuchungen an Chromnitridschichten (CrN) auf Schnellarbeitsstahl (HSS) mit unterschiedlicher Rauigkeit [45]. Mit abnehmender Rauigkeit des Grundwerkstoffs verbesserte sich der Korrosionsschutz durch die Chromnitridbeschichtung sowohl im Polarisationsversuch als auch im Tauchversuch. Desweiteren wurden mit abnehmender Rauigkeit eine verbesserte Haftung, ein geringerer Reibwert und weniger Verschleiß festgestellt.

Für Chromkarbidsschichten (CrC) konnte durch definierte Oberflächenrauigkeit des Grundwerkstoffs vor der Abscheidung ein Einfluss der Oberflächen-Endbearbeitung und der resultierenden Oberflächen-Topografie auf die Morphologie der Schichten festgestellt werden [46]. Die Kristallstruktur wurde kolumnarer mit zunehmender Rauigkeitsamplitude und abnehmendem mittlerem Rauigkeitsspitzenabstand. Dies kann zu einer Verringerung des Korrosionsschutzvermögens solcher Schichten führen. Denn eine kolumnare Schichtmorphologie erleichtert das Vordringen von Korrosionsmedium zum Grundwerkstoff entlang der Kristallitgrenzen und damit dessen Korrosion unter der Schicht. Ein Vorteil wäre an dieser Stelle eine teilweise oder vollständig amorphe Struktur der Schicht, so wie sie die hier untersuchten Schichten aufweisen. Von dieser ist anzunehmen, dass sie

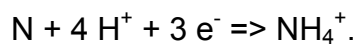


die Mediumsdurchlässigkeit verringert und so das Korrosionsschutz-Potenzial der Schichten erhöht.

### 2.3.4 Einfluss einer Plasmanitrierung

Der Einfluss einer Plasmanitrierung auf das Korrosionsverhalten verschiedener Werkstoffverbunde wurde bereits unter verschiedenen Aspekten untersucht. So wurde herausgefunden, dass die Plasmanitrierung galvanischer Chromschichten auf Kohlenstoffstahl das freie Korrosionspotenzial der Schichten erhöht und die Korrosionsstromdichte verringert [47]. Dies führte zu einer besseren Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffverbunds.

Bei einem Werkzeugstahl wurde festgestellt, dass eine Plasmanitrierung mit optimaler Tiefe die Haftung einer PECVD-TiBN-Schicht deutlich verbessern kann [48]. Durch die Plasmanitrierung eines rostfreien Stahls lässt sich zum einen die Härte und Verschleißbeständigkeit erhöhen und zum anderen die Korrosionsbeständigkeit verbessern, wenn diese bei niedriger Temperatur aufgebracht wird [49]. Dabei kommt es in der Oberflächenrandzone zur Ausbildung einer mit Stickstoff übersättigten S-Phase [50]. Der darin enthaltene Stickstoff hat im Falle von Lochkorrosion eine alkalisierende Wirkung:



Dadurch wird der Stahl passiviert, und der Fortschritt der Korrosion wird behindert. In diesem Fall war für die in Natriumchlorid-Lösung untersuchten plasmanitrierten rostfreien Stahlproben im Gegensatz zum unbehandelten Zustand keine Lochkorrosion mehr festzustellen.

Weiter wurden Untersuchungen an einem plasmanitrierten Vergütungsstahl (42CrMo4/AISI 4140H) zur Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung durch die Plasmanitrierung im Vergleich zur Beschichtung mit Titannitrid durchgeführt [51]. Dabei wurde für beide Arten der Oberflächenbehandlung mittels gravimetrischer Messungen im Korrosionsversuch in chloridhaltiger Lösung (Tauchversuch) eine Verringerung der Abtragsrate ermittelt. Die positive Wirkung der Plasmanitrierung war stärker ausgeprägt als die der Titannitrid-Schicht allein, die durch Schichtfehler Kontaktkorrosion bewirkte.

In weiteren Untersuchungen wurden niedrig- bis hochlegierte Stähle mit einer Plasmanitrierung und anschließender PVD-Beschichtung (Duplex-Behandlung) mit Titannitrit (TiN) hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens verglichen [52]. Bei niedrigem Legierungsgehalt von minimal 4 % Nickel bzw. 5 % Chrom erbrachte die Plasmanitrierung allein eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in 3 % NaCl-Lösung. Die Duplex-Behandlung führte zu einer weiteren Verbesserung. Als Grund dafür wurde die Ausbildung einer dichten Epsilon-Verbindungsschicht mit hohem Stickstoffgehalt an der Oberfläche der plasmanitrierten Stähle genannt (interstitiell eingebaute Stickstoffatome in hexagonal dichtest gepacktem Eisengitter [53, 54]). Bei einem hohen Legierungsgehalt von 14 % bis 18 % Chrom wurde dagegen keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch die Plasmanitrierung, sondern eine Verschlechterung festgestellt. Als Ursache dafür wurde eine

Chromverarmung an der Oberfläche infolge der Reaktion des Chroms mit dem eingelagerten Stickstoff zu Chromnitrid angeführt. Dadurch stand das Chrom nicht mehr für die Passivschichtbildung (Korrosionsschutz) zur Verfügung. Für diese Stähle wurde die leichte Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mit die Duplex-Behandlung allein auf die abschirmende Wirkung des Titanitrids zurückgeführt.

## 2.4 Komplexbeanspruchung durch Erosion und Korrosion

Erosion wurde sowohl mit als auch ohne gleichzeitige Korrosion in ihren Auswirkungen auf beschichtete Werkstoffe untersucht. Ergebnisse hierzu werden im folgenden vorgestellt.

### 2.4.1 Erosion gradierter Zirkoniumkarbidschichten

Gradierte Zirkoniumkarbidschichten wurden neben anderen PVD-Schichten in einem Prüfstand auf Kavitationserosion untersucht [28]. Bei diesem Versuch wurde ein leicht mit Partikeln verschmutztes Hydraulikfluid, ein synthetischer Ester, mit hohem Druck ( $\Delta p = 270$  bar) durch eine Blende gepresst,

Abb. 14. Der dabei entstehende Strahl enthielt Kavitationsblasen, die beim Aufprall des Strahls auf die Probenoberfläche implodierten und dort Kavitationschäden auslösten. Außerdem führte die strömende Flüssigkeit dort zu Erosion. Nach dem Versuch wurden die Proben mittels Tastschreibverfahren vermessen und der Materialabtrag berechnet. Nach spätestens 5 h Betriebsdauer traten bei allen beschichteten Proben Schichtabplatzungen auf. Bei den hier eingesetzten

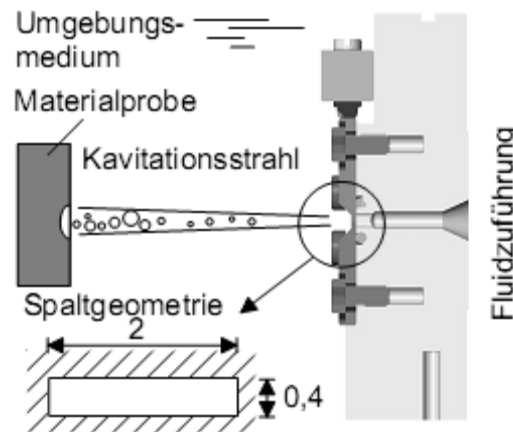


Abb. 14: Strahlkavitationsprüfstand [28]

gradierten Zirkoniumkarbidschichten kam es bereits nach 1 h zu Schichtabplatzungen im vom Strahl beanspruchten Bereich. Der endgültige Verschleiß an der Probe entsprach dem an einer unbeschichteten Referenzprobe [28]. Daraus kann geschlossen werden, dass die untersuchten Schichten für eine Anwendung unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht geeignet sind.

### 2.4.2 Erosions-Verschleißprüfstände

Einen sehr guten Überblick über die Grundlagen des Erosions-Verschleißes und die verschiedenen Möglichkeiten von Modellversuchen gibt Prechtel in seiner Dissertation [13]. Ziel dieser Arbeit war die detaillierte Untersuchung mehrphasiger Werkstoffe, metallischer und keramischer Natur in einem wässrigen quarzsandbeladenen Medium im Hinblick auf einen Einsatz in Absorberpumpen von Rauchgasentschwefelungsanlagen.

Zu den metallischen Werkstoffen die untersucht wurden zählten verschiedene ferritisch-austenitische Stahlgussorten (Duplex-Stähle), die für ihre gute Korrosionsbeständigkeit und hohe Festigkeit bekannt sind. Sie werden im Pumpenbau sehr häufig eingesetzt. Des Weiteren wurden sogenannte Stellite, Co-Cr-W-C-Legierungen, sowie keramische Werkstoffe, wie SiC, untersucht. Es wurden jedoch keine beschichteten Werkstoffe eingesetzt [13].

Für die Versuche wurden zwei Versuchsvorrichtungen eingesetzt, ein Rotationstribometer sowie ein selbstgebauter Strahlverschleißprüfstand. Beim Rotationstribometer rotiert eine scheibenförmige Werkstoffprobe (Durchmesser 55 mm) in feststoffhaltigem Medium. Nach Abschluss der Versuche mit dem Rotationstribometer wurde zusammenfassend die Eignung dieser Versuchsvorrichtung für das Tribosystem einer Kreiselpumpe beurteilt. Es stellte sich heraus, dass dieses aufgrund der nicht definierten Eingriffsverhältnisse, der großen Abrasivkorngröße und der niedrigen Relativgeschwindigkeit nicht zur Simulation erosiver Strömungen wie sie in Kreiselpumpen vorkommen geeignet ist. Ein auf den Einsatzfall übertragbares Ranking der Werkstoffe ist nur mit Einschränkungen möglich. Letztendlich würde eine einfache Härtemessung nach Vickers das gleiche Ergebnis liefern [13].

Eine gute Übertragbarkeit auf den realen Einsatz sollte der selbstgebaute **Strahlverschleißprüfstand** liefern (Antriebsleistung 14,5 kW, Feststoffdurchsatz 150 kg/h). Bei diesem wird ein in Flüssigkeit (durch Rühren im Vorlagenbehälter) suspendierter Feststoff von einer Pumpe durch eine Düse (Borkarbiddüse aus der Sandstrahltechnik) auf die Probe gestrahlt. Es wurden drei verschiedene Anströmwinkel ( $15^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$ ), drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten (15, 20 und 25 m/s) sowie Quarzsand mit vier verschiedenen Korngrößen (5, 23, 60 und 180  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Für die beiden feinen Quarzsande kam eine Konzentration von 100 g/l zum Einsatz für die gröberen beiden waren 30 g/l ausreichend. Gemessen wurde der Volumenstrom des Mediums und der Masseverlust der Proben durch auswiegen vor und nach der Versuch. Als Kenngröße wurde die energiebezogene Verschleißrate  $W_E$  eingeführt, bei welcher der Masseverlust der Probe, mit der Probendichte umgerechnet in einen Volumenverlust, auf die kinetische Energie der gesamten aufgetroffenen Abrasivstoffmenge bezogen wurde [13].

Auch der **Strahlverschleißprüfstand** wurde am Ende hinsichtlich seiner Eignung zur Simulation erosiver Strömungen, wie sie in Kreiselpumpen auftreten, beurteilt. Hier konnte eine gute Eignung festgestellt werden. Mit der aus der energiebezogenen Verschleißrate berechenbaren linearen Verschleißrate ist unter Berücksichtigung von Massenstrom, Feststoffgehalt, Korngröße und Art des Feststoffs, Strömungsgeschwindigkeit und Anströmwinkel eine Standzeitvorhersage für reale Systeme möglich. Es wurde für die untersuchten Werkstoffe mit zunehmender Korngröße des Feststoffes ein Übergang von einer Verschleißtieflage (nur geringer Verschleiß) zu einer Verschleißhochlage (deutlich höherer Verschleiß) festgestellt. Beim Einfluss des Anströmwinkels ist zu beachten, dass sich

unabhängig von dessen Größe qualitativ gleiche Verschleißtopographien ergaben, da selbst der senkrechte Prallstrahl durch die Umlenkung an der Probenoberfläche parallel zur Oberfläche abströmt. Bei einem flachen Anströmwinkel von  $15^\circ$  ergaben sich durch die Normalkraftkomponente der Strömung deutlich größere Verschleißwerte als bei Prallströmung [13].

**Schlussfolgerungen für die eigenen Untersuchungen:** Im Hinblick auf die Entwicklung und den Einsatz eines neuen Erosions-Korrosions-Versuchsstands, in dem beschichtete Proben unter erosiven und korrosiven Bedingungen vergleichend zueinander untersucht werden sollen, können folgende Schlüsse gezogen werden: Reproduzierbare Versuche mit den zu untersuchenden Beschichtungen sollten möglich sein. Der Einsatz eines Rotationstribometers, wie in obiger Dissertation beschrieben, das in seiner Konzeption dem als Verschleißtopf bekannten Prüfverfahren, das ebenfalls mit langsamer Relativbewegung und hohen Feststoffanteilen arbeitet, gleicht, erscheint zur Simulation der Verschleißbeanspruchungen in einer Kreispumpe nicht sinnvoll. Die eingesetzten Korngrößen, Feststoffanteile und Strömungsgeschwindigkeiten können als Ausgangspunkt beim Einsatz des neu zu entwickelnden Erosions-Korrosions-Versuchsstands dienen.

#### 2.4.3 Erosionskorrosion an unbeschichteten Werkstoffen

Erosion ist, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, Verschleiß, der an einer Oberfläche auftritt, die mit einer feststoffbeladenen Strömung beaufschlagt ist. Der Materialabtrag durch Erosion ist von verschiedenen Einflussgrößen, wie der z.B. der Partikelgeschwindigkeit, dem Aufprallwinkel der Partikel und der Duktilität des Werkstoffs, abhängig [55].

Bei duktilem Vollmaterial, wie z.B. einem duktilen Stahl, kann zwischen dem Verschleißverhalten bei flachem Aufprallwinkel und bei steilem, nahezu senkrechtem Aufprallwinkel der Partikel unterschieden werden. Für flache Aufprallwinkel kommt es zur plastischen Deformation und zum Mikrospanen des Werkstoffs durch die über die Oberfläche gleitenden harten Partikel [56]. Bei senkrechtem Auftreffen der Partikel kommt es an der Auftreffstelle durch Deformation des Werkstoffs zur Kraterbildung und zum Aufwerfen eines hervorstehenden Kraterrandes [57]. Durch ein fortgesetztes Auftreffen von Partikeln wird das überstehende Material am Kraterrand weiter deformiert. Bei Überschreitung einer kritischen Dehnung löst sich das verformte Material ab und ein Massenabtrag ist feststellbar [57]. Mit Näherungsformeln für die Winkelabhängigkeit des Erosionsabtrags kann für Eisen ebenso wie für andere duktile Werkstoffe ein Maximum des Abtrags bei etwa  $13^\circ$  Aufprallwinkel berechnet werden [55]. Für duktile Werkstoffe sind also besonders flache Aufprallwinkel der Partikel kritisch. Der vorherrschende Verschleißmechanismus ist dabei abrasiver Verschleiß. Für spröde, harte Werkstoffe gilt dagegen eher der bei steilen Aufprallwinkeln auftretende Prallverschleiß als kritisch, der zum Herausbrechen von kleinen Werkstoffbereichen infolge lokaler Ermüdung und/oder mechanischer Überbeanspruchung durch auftreffende Partikel entsteht [13].

Eine weitere Einflussgröße stellt die Korrosivität des Mediums dar. Ein korrosives Medium führt zu einer Überlagerung von Korrosion und Erosion. So kann durch Erosion beispielsweise eine vor Korrosion schützende Passivschicht auf der Werkstoffoberfläche abgetragen werden, so dass der Werkstoff aktiv korrodiert und der Massenabtrag sich vervielfacht. Die erosive Strömung kann durch Aufrauung der Oberfläche eine Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes und eine vermehrte Korrosion an den Spitzen der Einschlagslöcher bewirken. Außerdem wird durch die Aufrauung die korrodierende Oberfläche vergrößert. Die Strömung kann auch durch einen verbesserten Elektrolytaustausch die Korrosion verstärken. Dieser synergetische Effekt bewirkt, dass der Gesamt-Massenabtrag durch Erosionskorrosion größer ist, als die Summe der Einzelabträge durch Erosion ohne Korrosion und Korrosion ohne Erosion [58, 59].

Mittels Polarisationsversuchen wurde für Baustahl und 18-10-Chrom-Nickel-Stahl (1.4301) das Korrosionsverhalten in einem passivierenden Elektrolyten mit und ohne feststoffbeladene, tangentielle Strömung untersucht [60]. Die Strömung bewirkte das Ausbleiben der im ruhenden Elektrolyten auftretenden Passivierung für den Baustahl ab 2 m/s und für den 18-10-Chrom-Nickel-Stahl ab 4 m/s Strömungsgeschwindigkeit. Infolgedessen stieg der Massenabtrag durch Korrosion mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit für beide sehr stark an. Im Vergleich dazu war für den mit Titannitrid-beschichteten Baustahl schon ohne Strömung der korrosionsbedingte Massenabtrag wesentlich geringer als für die Stähle. Mit Strömung vergrößerte sich der Unterschied noch, da der korrosionsbedingte Massenabtrag des Titannitrid-beschichteten Baustahls nahezu unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit war [60].

#### **2.4.4 Erosionskorrosion an PVD- und PECVD-Schichten**

Eine reine Erosionsbeanspruchung kann auch ohne ein wässriges Medium durch das mechanische Beschleunigen von Partikeln oder einen partikelbeladenen Luftstrom dargestellt werden. Nach ersterem Verfahren wurden mit ca. 4,5 µm dickem Titannitrid beschichtete Werkzeugstähle unter flachen Winkeln von 20° und 30° mit Siliziumkarbid-Partikeln beschossen [61]. Dabei traten zwei dominierende Verschleißmechanismen in Erscheinung. Zunächst kam es zu abrasivem furchendem Verschleiß an der Schicht durch die aufprallenden Partikel. Im weiteren Verlauf der Schädigung kam es durch das fortgesetzte Auftreffen von Partikeln zur Entstehung und zum lateralen Fortschritt von Rissen in der Schicht, die beim Zusammenwachsen zum Ablösen von Schichtteilen führten. Dieser Verschleiß wird als erosiver Ermüdungs-Verschleiß bezeichnet und ist durch die Ablösung von Schichtbereichen mit 10 µm bis 30 µm Durchmesser gekennzeichnet. Da Ermüdung ein zeitabhängiger Prozess ist, gibt es eine gewisse Inkubationszeit bis zum Auftreten dieser Schädigung. Dies ist die Zeit, die vergeht bis eine genügende Anzahl von Partikeln die Oberfläche getroffen hat. Außerdem wurde ein mit steiler werdendem Aufprallwinkel zunehmender Schichtverschleiß festgestellt [61].

Es wurden auch sehr viel dickere Titan/Titannitrid-Multilayerschichten in einem erosiven mit Korund (Partikelgröße 220  $\mu\text{m}$ ) beladenen Luftstrom untersucht [62]. Bei einem Aufprallwinkel von  $90^\circ$  wurde für eine Titan/Titannitrid-Multilayerschicht mit einer Schichtdicke von 30  $\mu\text{m}$  sprödes Verhalten mit einem hohen Massenabtrag festgestellt. Rund um die Einschlagskrater der Partikel kam es zu kohäsivem Schichtversagen mit sprödem Herausbrechen und Delamination einzelner Schichtlagen der Multilayerstruktur [62]. Eine duktile Titan/Titannitrid-Multilayerschicht mit einem erhöhten Titananteil und einer Schichtdicke von ebenfalls 30  $\mu\text{m}$  ergab dagegen unter gleichen Versuchsbedingungen einen deutlich geringeren Massenabtrag. In diesem Fall besaßen die Einschlagskrater der Partikel, deren Zahl auch sehr viel geringer war, raue Bruchflächen mit geringer Delamination einzelner Schichtlagen. Dies weist auf einen eher abrasiven furchenden Verschleiß und weniger auf ein sprödes Herausbrechen von Schichtteilen hin. Die Beanspruchung der insgesamt relativ spröden Schichten unter einem steilen Winkel wird in diesem Zusammenhang als besonders kritisch bewertet, im Gegensatz zu flacheren Winkeln, die eher für duktileres Vollmaterial kritisch sind [62].

Eine Möglichkeit zur Untersuchung gleichzeitiger Erosions- und Korrosionsbeanspruchung ist die Anordnung von Rundproben ( $\varnothing 9,5\text{ mm}$ , Höhe = 5 mm) in einem rotierenden durch einen Impeller gerührten Medium [63]. Der Winkel der Probenfläche zum im Kreis strömenden Medium, schwefelsaurer 3,5 %iger Natriumchlorid-Lösung mit 30 Gew.-% Sand, kann dabei eingestellt werden. Auf diese Weise wurden mittels Lichtbogenverdampfens hergestellte 0,6  $\mu\text{m}$  dicke Titannitridschichten auf rost- und säurebeständigen Stählen (1.4021 und 1.4301) untersucht. Dabei wurden verschiedene Abhängigkeiten der Verschleißerscheinungsform festgestellt. Zum einen wurde ein Einfluss der Partikel-Auftreffgeschwindigkeit beobachtet. Bei geringer Partikel-Auftreffgeschwindigkeit (ca. 4,5 m/s) kam es zu einer Verformung der Schicht mit dem darunter liegenden Grundwerkstoff. Bei höherer Partikel-Auftreffgeschwindigkeit (ca. 6,5 m/s und 8,6 m/s) war Rissbildung in der Schicht und lokale Ablösung derselben festzustellen [63].

Zum anderen gab es einen Einfluss des Aufprallwinkels der Partikel auf die Verschleißerscheinungsform. Zwar war der Verschleiß unter flachem wie unter steilem Aufprallwinkel durch das spröde Herausbrechen von Schichtteilen geprägt. Jedoch waren bei senkrechtem Auftreffen der Partikel vermehrt Abdrücke der Partikel in der Schicht zu sehen, die Härteeindrücken ähnelten und auf eine Verformung der Schicht schließen ließen. Trafen die Partikel die Oberfläche dagegen unter flachem Winkel (ca.  $30^\circ$ ) entstanden Kratzer in der Schicht und aus dem Abscheidprozess resultierende erhebene Schichtfehler (Droplets) wurden abgetragen. Diese hinterließen wiederum lochartige Fehlstellen die eine Korrosion des Grundwerkstoffs ermöglichten. Die gleichzeitig durchgeführten elektrochemischen Messungen ergaben aufgrund der größeren freiliegenden Grundwerkstoffoberfläche für flache Winkel deutlich höhere Stromdichten als für senkrechtes Auftreffen der Partikel [63].

Aber nicht nur erhabene Schichtfehler (Droplets) wirkten sich negativ auf das Erosions-Korrosionsverhalten aus. Auch herstellungsbedingte Fehlstellen in der Schicht (Pinholes, Porositäten), für die eine Korrosion unter der Schicht aber keine Korrosion der Schicht selbst beobachtet wurde, führten zum Abplatzen der Schicht in diesem Bereich beim Auftreffen von Partikeln. Eine bessere Haftung der Schichten verringerte dagegen den Massenabtrag durch Erosions-Korrosion. Insgesamt wurde im Vergleich zu den unbeschichteten Stählen eine Verbesserung des Erosions-Korrosionsverhaltens durch die Beschichtung mit Titannitrid festgestellt [63].

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Anzahl von erhabenen Schichtfehlern, ist die Verwendung des auch für die in dieser Dissertation untersuchten Schichten eingesetzten Magnetronsputters. So hergestellte Schichten mit 3,5 µm Schichtdicke bestehend aus abwechselnden 3 nm dicken Einzellagen aus Chromnitrid und Niobnitrid wurden auf Werkzeugstahl mit einer Härte von etwa 850 HV abgeschieden [64]. Die beschichteten Proben wurden unter verschiedenen Winkeln Erosions-Korrosion durch einen feststoffbeladenen Flüssigkeitsstrahl ausgesetzt. Als Feststoff kam Korund mit 500 µm bis 710 µm Korngröße mit einer Konzentration von 20 Gew.-% zum Einsatz. Das wässrige Versuchsmedium besaß einen für den Werkzeugstahl wenig korrosiven pH-Wert von etwa 9,8. Während der Versuche wurden gleichzeitig elektrochemische Messungen durchgeführt [64].

Bei allen Versuchen mit unterschiedlicher Polarisierung der Proben wurde für die beschichteten Proben ein geringerer Volumenabtrag als für den unbeschichteten Stahl ermittelt. Für die Schichten ergab sich dabei stets ein mit steilerem Aufprallwinkel der Korundpartikel zunehmender Verschleiß mit einem Maximum bei 90°. Für den unbeschichteten Stahl lag das Maximum des Volumenabtrags dagegen bei flacheren Aufprallwinkeln.

Die Schicht verhielt sich unabhängig vom Aufprallwinkel spröde. Dabei waren unterschiedliche Verschleißmechanismen wirksam. Zum einen kam es zu gleichmäßigem Schichtabtrag durch Mikroabsplittungen der Schicht sowie zu größeren Schichtabplatzungen, Abb. 15 (A + B). Zum anderen waren ausgehend von herstellungsbedingten Schichtfehlern laterale Risse in der Schicht festzustellen, die bei weiterer Ausbreitung und Zusammenwachsen mit anderen ebenfalls zu Schichtabplatzungen führen können, Abb. 15 (C + D).

Herstellungsbedingte Schichtfehler waren jedoch nicht nur Ausgangspunkt für eine erosive Schädigung der Schicht sondern führten auch zur Korrosion des Grundwerkstoffs an diesen Stellen. Abhängig von der Polarisierung wurde aber auch eine korrosionsbedingte Auflösung der Schicht selbst festgestellt. Demzufolge war die Schicht ebenso wie der unbeschichtete Werkzeugstahl durch die Ausbildung einer Passivschicht geschützt, deren Integrität durch die Erosion aber weniger beeinflusst wurde als beim Stahl, so dass sich insgesamt ein deutlich besseres Erosions-Korrosionsverhalten für den beschichteten Stahl ergab [64].

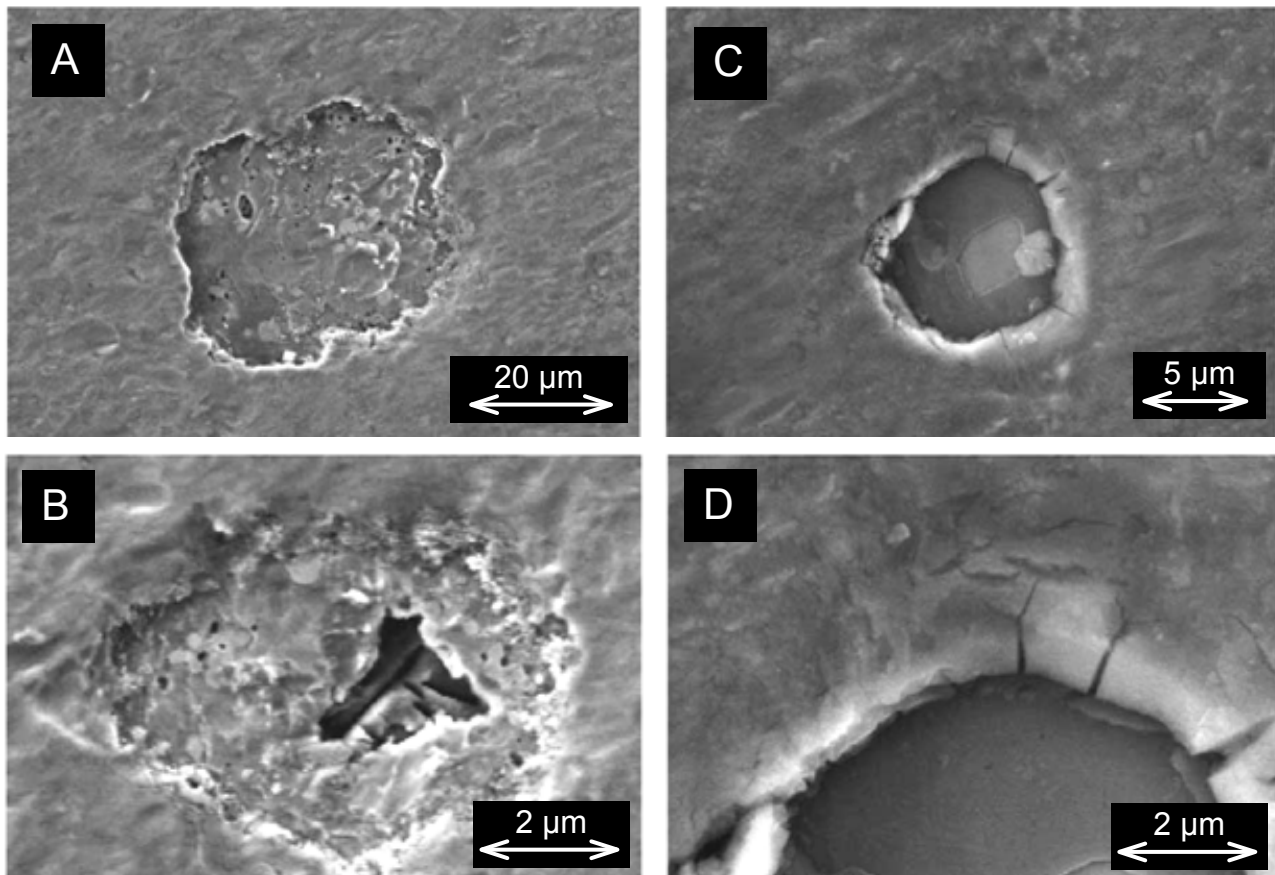


Abb. 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen CrN/NbN-Schicht: Schichtabplatzung nach Partikeleinschlag (A), Schichtabtrag durch Mikroschichtabsplitterungen (B), Schichtfehler mit Rissen im Randbereich (C + D) [64]

#### **Schlussfolgerungen für die eigenen Untersuchungen:**

PVD-Beschichtungen können eine Verbesserung des Erosions- bzw. Erosionskorrosionsverhaltens von Werkstoffen gegenüber dem unbeschichteten Zustand bewirken. Die größte Schädigung an solchen Schichten tritt bei einem Aufprallwinkel der Partikel um  $90^\circ$  auf wohingegen Stähle eher bei flachen Aufprallwinkeln eine erhöhte Schädigung aufweisen. Für die Untersuchung der Schichten im neu zu entwickelnden Erosionskorrosions-Prüfstand bedeutet dies, dass ein Partikelaufprall unter möglichst großem Winkel anzustreben ist, um im Sinne einer zeitraffenden Untersuchung unter verschärften Bedingungen zu gut differenzierbaren Ergebnissen zu kommen.



### 3 Grundcharakterisierung der Werkstoffverbunde

#### 3.1 Gradierte Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten

Der Ausgangspunkt für die in dieser Dissertation durchgeführte Schichtentwicklung, waren Schichten, die am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 442 zur Reibungs- und Verschleißminderung entwickelt wurden [7]. Hier wurden zunächst von M. Möller Konzepte zur Realisierung einer Gradiierung des Kohlenstoffgehalts in Verbindung mit Zirkonium und Hafnium entwickelt sowie erste gradierte Schichten synthetisiert und untersucht [8], Abb. 16. Dieses Schichtkonzept wurde dann am Institut für Oberflächentechnik weiterentwickelt, so dass am Ende leistungsfähige reibungsmindernde Verschleißschutzschichten zur Verfügung standen [28]. Diese PVD-Schichten sollten nun mittels der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen an den Einsatz in mediumsberührten Bereichen von Pumpen angepasst werden. Untersucht wurden daher zunächst am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen entwickelte wasserstoffhaltige gradierte Zirkoniumkarbidschichten und im weiteren Verlauf der Schichtentwicklung auch gradierte Chromkarbidschichten.

Bei den **wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten** handelt es sich um a-C:H:Me-Schichten bei denen der Kohlenstoffgehalt mit der Schichtdicke variiert wird (Gradiierung). Sie werden durch Magnetronspuiten (MSIP) eines Zirkoniumtargets mit gepulster Leistungsverorgung in acetylenhaltiger Reaktivgasatmosphäre (Ethin,  $C_2H_2$ ) hergestellt. Dabei beginnt die Abscheidung ohne Reaktivgas, so dass zunächst nur Zirkonium als Haftvermittler abgeschieden wird, Abb. 16.

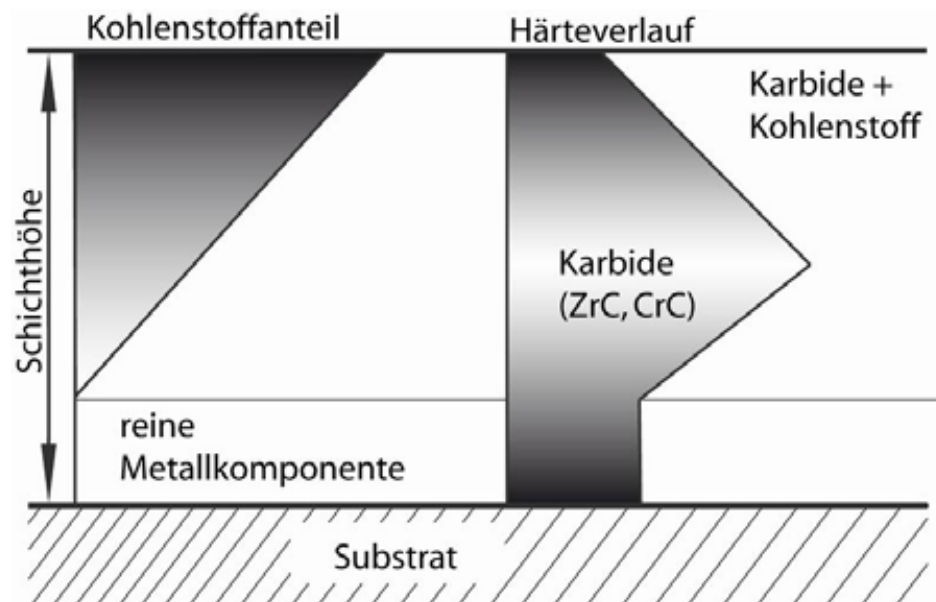


Abb. 16: Schematischer Aufbau einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht

Dann wird der Reaktivgasfluss kontinuierlich erhöht bis am Ende der Abscheidung etwa 90 % Kohlenstoff abgeschieden werden. Da es sich bei dem Reaktivgas Acetylen um ein

wasserstoffhaltiges Gas handelt, wird neben dem Kohlenstoff auch Wasserstoff in die Schicht eingebaut, der die Schichteigenschaften erheblich beeinflussen kann.

In der Mitte der Schicht liegt die reine Hartstoffphase Zirkoniumkarbid ( $\text{ZrC}$ ) mit hoher Härte vor, Abb. 16. Darunter nimmt die Härte kontinuierlich ab, so dass ein fließender Übergang zum Grundwerkstoff geschaffen wird. Dies verbessert die Haftung. Darüber ist ebenfalls eine zur reinen Kohlenstoffschicht hin abnehmende Härte festzustellen. Dies ermöglicht Einlaufvorgänge mit Einebnung der Schicht und dadurch Abnahme des Reibwerts.

Die Rahmen dieser Dissertation untersuchten wasserstofffreien gradierten Chromkarbid-schichten werden ebenfalls mittels Magnetronsputters hergestellt. Dabei wird parallel von einem Chrom- und einem Kohlenstofftarget mit variierenden Leistungen Material abgesputtert. Durch die Variation der Leistung kann ebenfalls eine Gradierung des Kohlenstoffgehalts der Schicht erzeugt werden. Da dieser Prozess in Argon-Atmosphäre abläuft wird kein Wasserstoff in die Schicht eingebaut. Die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffdecklagen dieser Schichten werden dagegen durch Sputtern in Acetylen-Atmosphäre erzeugt.

Desweiteren wurde das Arc-Verfahren zur Herstellung einer wasserstoffhaltigen Kohlenstoffdecklage durch Lichtbogen-Verdampfen eines Kohlenstofftargets in Acetylen-Atmosphäre eingesetzt.

### 3.2 Schichtwerkstoffe

Die hier untersuchten Schichten enthalten im wesentlichen die Elemente Zirkonium, Chrom und Kohlenstoff, Tab. 1. Dabei weist Kohlenstoff je nach Modifikation, Diamant oder Grafit, unterschiedliche Eigenschaften auf.

Tab. 1: Überblick über die in den Schichten vorkommenden chemischen Elemente [25]

Element / Modifikation	Zirkonium	Chrom	Kohlenstoff / Diamant	Kohlenstoff / Grafit
Symbol	Zr	Cr	C	C
Ordnungszahl	40	24	6	6
rel. Atommasse	91,2 g/mol	52,0 g/mol	12,0 g/mol	2,25 g/mol
Schmelzpunkt	2125 K	2130 K	3820 K	sublimiert bei ca. 3300 K
Siedepunkt	4650 K	2945 K	5100 K	
Dichte	6,51 g/cm <sup>3</sup>	7,14 g/cm <sup>3</sup>	3,51 g/cm <sup>3</sup>	2,26 g/cm <sup>3</sup>
Ionisierungsenergie	6,84 eV	4,6 eV	4,81 eV	4,81 eV
Oxidationszahl	1,2,3,4	6,3,2	4,2	4,2
Atomradius	160 pm	140 pm	70 pm	70 pm
Kristallstruktur	hexagonal	kubisch-raumzentr.	kubisch	hexagonal
elektr. Leitfähigkeit	$2,36 \cdot 10^6 \text{ S/m}$	$7,74 \cdot 10^6 \text{ S/m}$	$3,0 \cdot 10^6 \text{ S/m}$	$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$
Entdeckung	1824 a.D.	1761 a.D.		

### 3.2.1 Zirkonium

Zirkonium ist ein hartes, dehnbares, silbrig glänzendes Metall der Titangruppe (4. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente), das dem Titan in vielen Eigenschaften vergleichbar ist. Es wird ähnlich wie Titan sehr schnell durch eine dünne festhaftende Oxidschicht passiviert. In kompakter Form wird es auch bei hohen Temperaturen kaum von Wasser, Säuren oder Laugen angegriffen. In pulverisierter Form ist es leicht entflammbar. Jährlich werden heute ca. 7000 Tonnen des Metalls hergestellt. Da der Einfangquerschnitt von Zirkonium für thermische Neutronen sehr klein ist, wird die Legierung Zirkalloy für die Hüllrohre von Uranbrennstäben verwendet. Des Weiteren wird es für korrosionsfeste Werkstoffe in der Schifffahrt oder in Verbindung mit Niob für supraleitende Materialien eingesetzt. Außerdem dient es als Zusatz für farbige Glasuren und als Füllstoff für Blitzlichter [28].

Ein Vorteil des Zirkoniums als Bestandteil einer PVD-Schicht ist die Ausbildung nur eines Karbids in Verbindung mit Kohlenstoff, ein Hartstoff mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{ZrC}$ . Dies vereinfacht die Modellierung, Steuerung und Analyse der Schichtzusammensetzung im PVD-Prozess.

### 3.2.2 Chrom

Chrom ist ein silberweißes, korrosions- und anlaufbeständiges hartes Metall, das im Urzustand zäh, form- und schmiedbar ist. Es bildet in verschiedensten Oxidationsstufen Verbindungen mit Sauerstoff, Chromate, die eine starke Färbung aufweisen und zum Teil sehr giftig sind. Es ist ein wichtiges Legierungselement in korrosions- und hitzebeständigen nichtrostenden Stählen und Nichteisenmetall-Legierungen, da es sowohl in reiner Form als auch als Legierungselement zur Ausbildung sehr dichter, oxidischer Passivschichten neigt, die den Werkstoff vor Korrosion schützen. Nichtrostender Stahl verfügt beispielsweise ab einem Chromgehalt von 13 % über eine geschlossene Passivschicht [65]. Technisch von Bedeutung sind auch galvanisch erzeugt Hartchromschichten, die mit einer Härte um 1000 HV sehr verschleißbeständig und ab einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  dicht und vor Korrosion schützend sind.

### 3.2.3 Kohlenstoff

Kohlenstoff ist als wesentlicher Bestandteil organischer Verbindungen die Basis allen Lebens auf der Erde. Elementarer Kohlenstoff ist nichtmetallisch und kommt in mehreren allotropen Modifikationen vor: Diamant, Graphit, Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren. Makroskopisch sind die Eigenschaften sehr unterschiedlich und nahezu gegensätzlich. **Graphit** ist von tiefschwarzer Farbe und besitzt eine hexagonale Gitterstruktur mit nur lose durch Van-der-Waals-Kräfte (Pi-Bindung) mit einander verbundenen Kristallebenen, die leicht auf einander abgleiten. Dadurch ist er leicht spaltbar und wirkt als gutes Trocken-Schmiermittel. Außerdem ist Graphit ein guter elektrischer Leiter. Dabei ist seine Leitfähigkeit anisotrop: Sehr gut entlang der Kristallebenen und schlecht senkrecht zu den Ebenen.

**Diamant** hingegen besitzt eine kubische Gitterstruktur mit tetragonaler Anordnung der einzelnen Atome. Er ist ein sehr guter Isolator und transparent. Außerdem ist Diamant das härteste bekannte natürliche Material und wird auch als Schleifmittel eingesetzt. Alle Werkstoffe auf Kohlenstoff-Basis lassen sich auf diese beiden Grundtypen zurückführen [65]. Die stark unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Modifikationen beruhen auf den sehr unterschiedlichen Gitterstrukturen, die in Kapitel 2.1.6 näher erläutert sind.

### 3.3 Grundwerkstoff

Als Grundwerkstoff (Substrat) für die Beschichtung wurde ein im Pumpenbau gängiger Werkstoff, der Vergütungsstahl 42CrMo4 mit der Werkstoffnummer 1.7225, gewählt. Dieser hat auch den Vorteil, dass er die Untersuchung des Einflusses von Werkstofffehlern auf die Beschichtung und deren Eigenschaften ermöglicht, da es sich um keinen hochreinen Werkstoff handelt.

Die Proben ( $\varnothing$  24 mm, Höhe 8 mm) wurden aus gewalztem Rundstahl gefertigt (gedreht), wärmebehandelt, geschliffen und auf eine Oberflächenrauigkeit von  $R_a = 0,01 \mu\text{m}$  poliert. Der 42CrMo4 kann mittels Wärmebehandlung auf eine bestimmte Härte, Festigkeit und Zähigkeit eingestellt werden. Im vorliegenden Fall wurde ein Teil der Proben gehärtet, bei 300 °C angelassen und poliert, was eine Härte von ca. 730 HV<sub>0,3</sub> (Bez. V1) ergab. Ein anderer Teil der Proben wurde nach dem Härten bei 500 °C angelassenen, poliert und anschließend bei einer Temperatur unter 480 °C für ca. 10 h plasmanitriert (Spannung ca. 450 V, Gasgemisch:  $N_2 < 10 \%$ ,  $H_2 > 90 \%$ , ohne ausgeprägte Eisennitrid-Verbindungsschicht). Diese Proben besaßen eine Härte von ca. 820 HV<sub>0,3</sub> (Bez. VP).

Das Gefüge des wärmebehandelten 42CrMo4 ist ein Vergütungsgefüge. Es besteht aus Anteilen von Martensit, Ferrit und Perlit. Im ungeätzten metallografisch Schliff sind sehr viele Verunreinigungen wie z.B. zeilenförmiges Mangansulfid zu sehen, Abb. 17 (A). Diese sind auch an der Oberfläche sichtbar und können dort den Beschichtungsprozess beeinflussen und z.B. Schichtfehler induzieren, Abb. 17 (B).

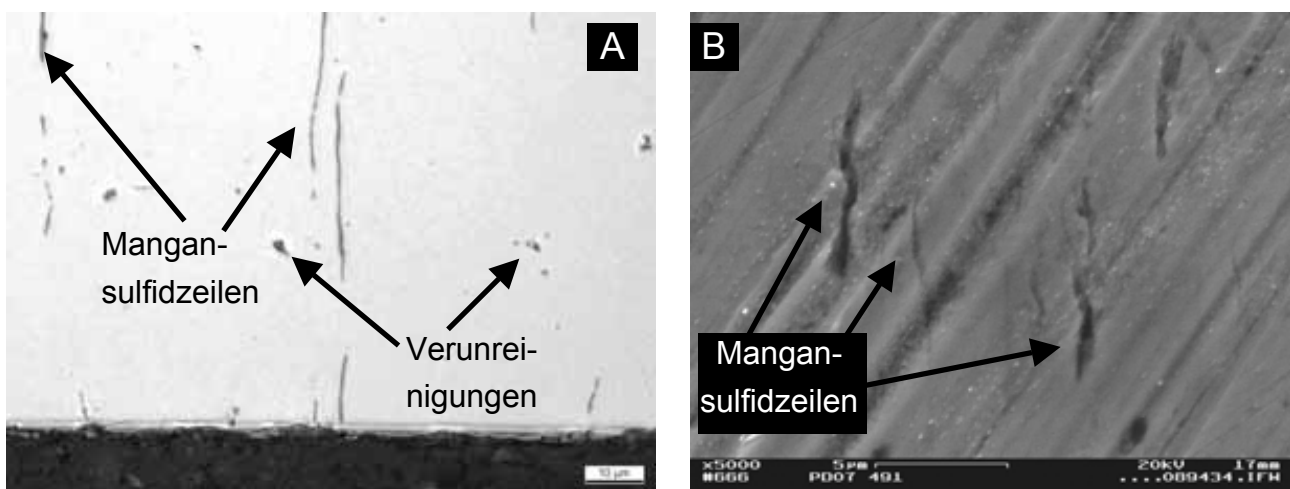


Abb. 17: 42CrMo4 mit Mangansulfidzeilen und Verunreinigungen: Im Schliff (A), rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme (B)

Mangan wird dem Werkstoff zugegeben, um schädlichen Schwefel in unschädlicher Form zu binden. Es bilden sich Mangansulfide, die im Zuge des Walzprozesses zeilenförmig in die Länge gezogen werden.

### 3.4 Untersuchte Werkstoffverbunde

Ein Werkstoffverbund setzt sich aus Schicht und Grundwerkstoff zusammen. Besteht die Schicht aus unterschiedlichen Phasen wird auch von einem Schichtsystem gesprochen, z.B. Haftvermittlerschicht und eigentliche Schicht. Sind in einem Schichtsystem mehrere Einzelschichten bzw. Lagen vorhanden so liegt eine Multilayer-Struktur vor.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden PVD- und PECVD-Schichten untersucht die auf dem Vergütungsstahl 42CrMo4 abgeschieden wurden (siehe Kapitel 3.3). Die Grundwerkstoffoberfläche war poliert und mit einer Oberflächenrauheit  $R_a$  von etwa  $0,01 \mu\text{m}$  versehen. Es wurden zwei unterschiedlich vorbehandelte Varianten des Grundwerkstoffs, vergütet (V1) und plasmanitriert (VP), als Substrat eingesetzt. Darüber hinaus wurden auch Schichten auf dem austenitischen Stahl 1.4404 (X2 CrNiMo 17-12-2) sowie dem voll-austenitischen Stahl 1.4529 (X1 NiCrMoCuN 25-20-6) abgeschieden, deren Oberflächen ebenfalls poliert waren, Tab. 2 und Tab. 3.

Tab. 2: Überblick über die untersuchten Werkstoffverbunde

Ze. Nr.	Grundwerkstoff	Schicht	Struktur	Schichtdicke	Benennung der Schicht
1	42CrMo4	V1 ZrCg	MI	4,7 $\mu\text{m}$	Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht (Anlage PVT 500)
2		V1 ZrCg	(einfach)	2,5 $\mu\text{m}$	Gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5 $\mu\text{m}$ Schichtdicke
3		VP ZrCg	(einfach)	2,1 $\mu\text{m}$	
4		V1 ZrCg	MI-Cr	3,4 $\mu\text{m}$	Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Chromzwischenlagen
5		VP ZrCg	MI-Cr	3,0 $\mu\text{m}$	
6		V1 ZrCg	MI-Zr	7,4 $\mu\text{m}$	Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen
7		VP ZrCg	MI-Zr	7,3 $\mu\text{m}$	
8		V1 ZrCg-Ref	(einfach)	6,0 $\mu\text{m}$	Gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6 $\mu\text{m}$ Schichtdicke
9		V1 DLC-5.2	-	5,2 $\mu\text{m}$	Industrielle DLC-Schicht
10		V1 DLC-3.1	-	3,1 $\mu\text{m}$	
11		VP DLC	-	3,0 $\mu\text{m}$	Industrielle DLC-Schicht mit Multilayer-Struktur
12		VP DLC	MI	3,0 $\mu\text{m}$	
13		VP DLC-Si	-	3,0 $\mu\text{m}$	Siliziumdotierte industrielle DLC-Schicht
14		V1 CrCg-aC	MI	4,3 $\mu\text{m}$	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht
15		VP CrCg-aC	MI	4,3 $\mu\text{m}$	
16		VP ZrCg-aC	MI	5,1 $\mu\text{m}$	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht
17		V1 ZrCg-aC	MI	5,5 $\mu\text{m}$	
18	1.4404	ZrCg-aC	MI	5,0 $\mu\text{m}$	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage
19	1.4529	ZrCg-aC	MI	5,0 $\mu\text{m}$	
20	42CrMo4	VP CrCg-aC-H	MI-6.5	6,5 $\mu\text{m}$	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage
21		VP CrCg-aC-H	MI-8.0	8,0 $\mu\text{m}$	
22		VP CrCg-aC-H	MI-10.0	10,0 $\mu\text{m}$	

Tab. 3: Übersicht über die in Tab. 2 verwendeten Abkürzungen

V1	vergütet auf 730 HV0,3	DLC	Beschichtung der Fa. proBeam
VP	plasmanitriert auf 820 HV0,3	ZrCg	Zirkoniumkarbid gradiert
42CrMo4	Vergütungsstahl 1.7225	CrCg	Chromkarbid gradiert
1.4404	X2 CrNiMo 17-12-2	ZrCg-aC	Zirkoniumkarbid gradiert mit amorphem wasserstofffreiem Kohlenstoff
1.4529	X1 NiCrMoCuN 25-20-6	CrCg-aC	Chromkarbid gradiert mit amorphem wasserstofffreiem Kohlenstoff
einfach	einfach gradiert (kein Multilayer)	CrCg-aC-H	Chromkarbid gradiert mit wasserstoff-freien Kohlenstoffzwischenlagen und wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage
MI	Multilayer-Schicht		
MI-Cr	Multilayer mit Chrom-Zwischenlagen		
MI-Zr	Multilayer mit Zirkonium-		
Ref	einfach gradierte Referenzschicht		

Bei den PVD-Schichten handelte es sich um kohlenstoffhaltige Schichtsysteme auf Zirkonium- und Chrombasis, die zum Teil in Reaktivgasatmosphäre abgeschieden wurden. Dies geschah zum einen auf der semiindustriellen Anlage PVT500 (Zeile 1), sowie auf der industriellen Anlage CC800 am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen (Zeile 2 bis 22 ohne Zeile 9 und 13), Tab. 2. Es fand eine Schichtentwicklung statt, bei der neuere Schichten aufgrund von Ergebnissen der hier durchgeführten Untersuchungen weiterentwickelt wurden. Die Schichten sind daher in der Tabelle chronologisch in der Reihenfolge ihrer Entwicklung geordnet, Tab. 2. Außerdem wurden als Referenz mit DLC bezeichnete industrielle PECVD-Schichten der Fa. proBeam untersucht (Zeilen 9 bis 13), Tab. 2.

Falls im folgenden Abkürzungen verwendet werden sollten, wurden diese gemäß Tab. 2 und Tab. 3 gewählt, z.B. für den Werkstoffverbund in Zeile 6 „V1-ZrCg-MI-Zr“, in Zeile 18 „1.4404-ZrCg-aC“ oder in Zeile 22 „VP-CrCg-aC-H-MI-10“. Der Werkstoff 42CrMo4 und die Bezeichnung „einfach“ wird dabei weggelassen, z.B. gilt für die Schicht in Zeile 2 „V1-ZrCg“ für eine einfach gradierte Zirkoniumkarbidschicht auf vergütetem Grundwerkstoff.

### 3.5 Morphologischer Schichtaufbau

Die PVD-Schichten wurden mittels Magnetronspüterns (MSIP-Verfahren = Magnetron Sputtering Ion Plating) hergestellt. Die Haftung zum Grundwerkstoff stellt eine rein metallische Haftvermittlerschicht aus Zirkonium oder Chrom her. Darüber folgt das Schichtsystem. Dies ist im einfachsten Fall gradiertes Zirkoniumkarbid, dessen Kohlenstoffgehalt ausgehend von der Haftvermittlerschicht mit 0 % auf etwa 90 % an der Oberfläche ansteigt (Gradierung), Zeilen 2, 3 und 8, Tab. 2. Die übrigen PVD-Schichten bestehen aus mehreren einfach gradierten Lagen (Multilayer-Struktur) mit oder ohne Zwischenlagen reinen Metalls oder reinen Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff der mit „aC“ bezeichneten Schichten wurde wasserstofffrei durch Absputtern eines Kohlenstofftargets eingebracht. Bei den mit „aC-H“ bezeichneten Schichten wurde der Kohlenstoff für die Decklage (oberste Lage) in wasserstoffhaltiger Atmosphäre abgesputtert, so dass diese Wasserstoff enthält. Alle übrigen Schichten wurden durch Reaktivgasabscheidung in Acetylen-Atmosphäre erzeugt und sind wasserstoffhaltig.

Zur Untersuchung der Schichtstruktur können gekerbte beschichtete Proben, mit flüssigem Stickstoff tiefgekühlt und spröde gebrochen werden. Die dabei entstehende Bruchfläche der Schicht lässt im Rasterelektronenmikroskop vor allem die Kristallstruktur, ob amorph oder kristallin, sowie auch einen mehrlagigen Aufbau erkennen. Die Ergebnisse dieser Bruchflächenanalyse an den untersuchten Schichten sind im folgenden zusammengefasst. Dazu sind jeweils die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schicht und eine Skizze des prinzipiellen Schichtaufbaus nebeneinander dargestellt, Abb. 18 bis Abb. 39

Die wasserstoffhaltigen Schichten weisen im Bereich der Verbindungsschicht aus Zirkonium eine kolumnar-kristalline Struktur (Stängelkristalle) auf, Abb. 18 bis Abb. 27. Die darüber liegenden kohlenstoffreichen Zwischen- und Decklagen besitzen eine amorphe Struktur. Die industriellen DLC-Schichten sind über die gesamte Schichtdicke amorph, Abb. 28. Die wasserstofffreien gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten sind sich sehr ähnlich und haben eine gut sichtbare kolumnar-kristalline Struktur mit einer dünnen amorphen Decklage, Abb. 30 bis Abb. 33. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist deutlich der mehrlagige Aufbau zu sehen, mit kohlenstoffreichen Zwischenlagen (dunkel). Die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage sind den vorgenannten beiden Schichten in ihrem Aufbau bis auf die Kohlenstoff-Decklage vergleichbar. Sie besitzen bis zur Decklage ebenfalls eine kolumnar-kristalline Struktur, Abb. 34 bis Abb. 39. Jedoch haben sie eine dickere wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage, die mittels Magnetronsputters in Reaktivgasatmosphäre hergestellt wurde, mit amorpher Struktur und einer insgesamt größeren Schichtdicke. Als Besonderheit wurde bei allen Schichten auf Chrombasis zwischen der Chrom-Haftvermittlerschicht und der ersten Kohlenstoffzwischenlage eine Chromkarbonitridschicht (CrCN) eingefügt.

Die Decklage der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage mit 6,5 µm Schichtdicke wurde dagegen mittels Arc-Verfahren (Lichtbogenverdampfung) hergestellt, Abb. 34 und Abb. 35. Dies sollte aufgrund der höheren Ionisierungsrate bei diesem Verfahren für eine dichtere Struktur sorgen, kann aber auch zu mehr Fehlern, z.B. durch Droplets, flüssige Spritzer des Targetmaterials, führen. Beides kann das Korrosionsverhalten beeinflussen.

Die 8 µm dicke Schicht besitzt gegenüber der zuvor genannten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht eine dickere wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage sowie etwas dickere wasserstofffreie Kohlenstoffzwischenlagen, Abb. 36 und Abb. 37. Die erhöhte Schichtdicke der 10 µm dicken wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage ist vor allem auf eine dickere wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage zurückzuführen, Abb. 38 und Abb. 39.

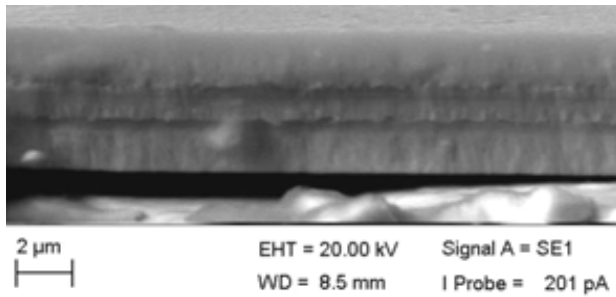


Abb. 18: Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht

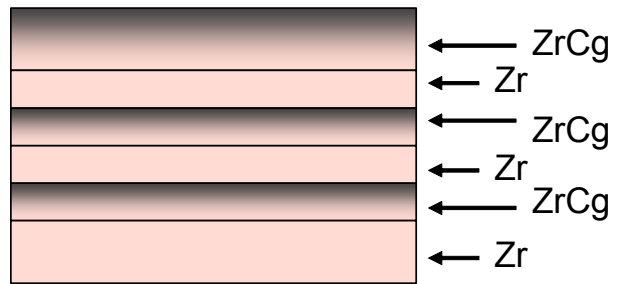


Abb. 19: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 18 (ZrCg-MI)

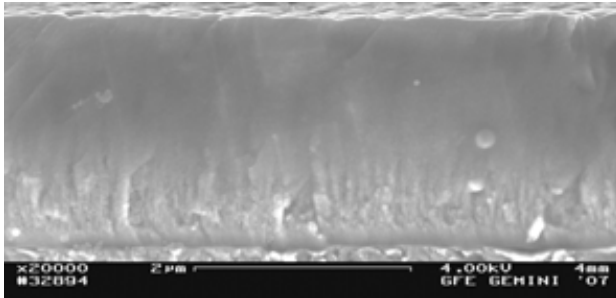


Abb. 20: Gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5 μm Schichtdicke

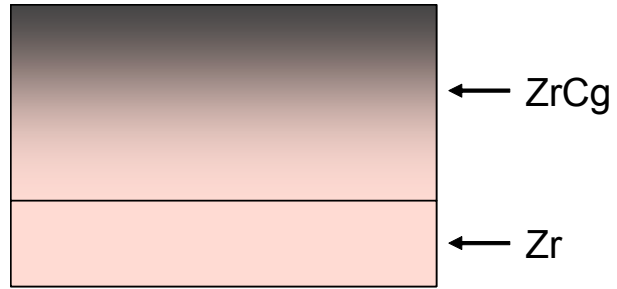


Abb. 21: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 20 (ZrCg)

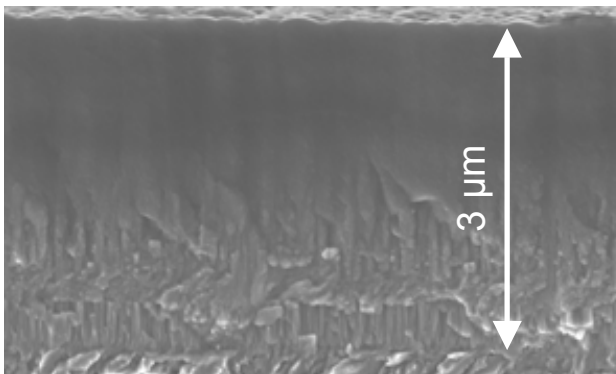


Abb. 22: Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Chromzwischenlagen

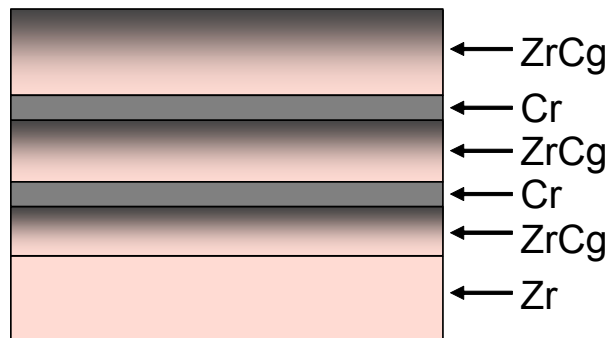


Abb. 23: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 22 (ZrCg-MI-Cr)

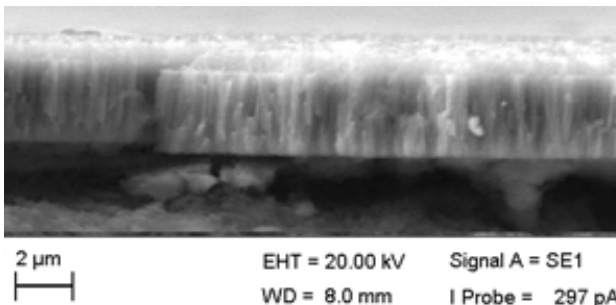


Abb. 24: Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen

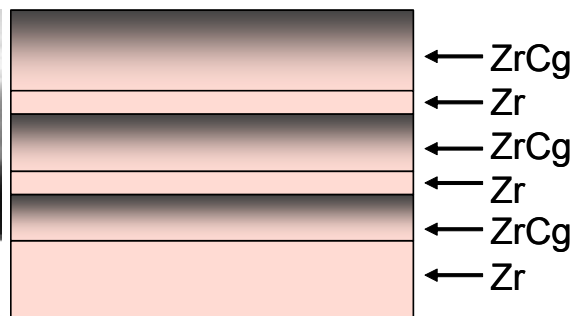


Abb. 25: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 24 (ZrCg-MI-Zr)



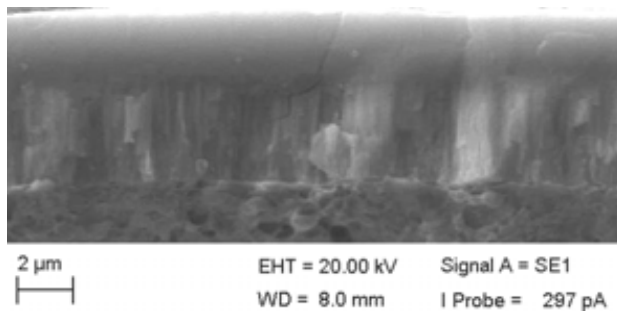


Abb. 26: Gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke

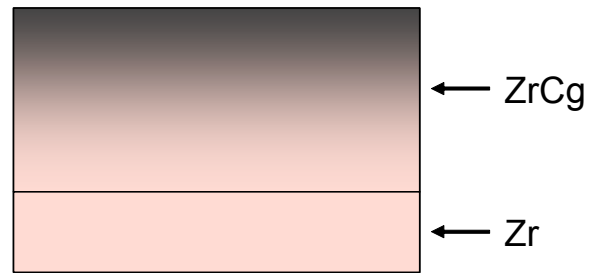


Abb. 27: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 26 (ZrCg-Ref)

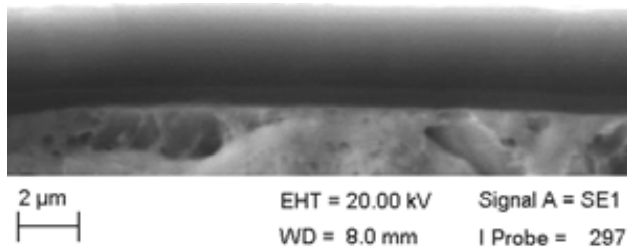


Abb. 28: Industrielle DLC-Schicht einlagig (3,1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke)

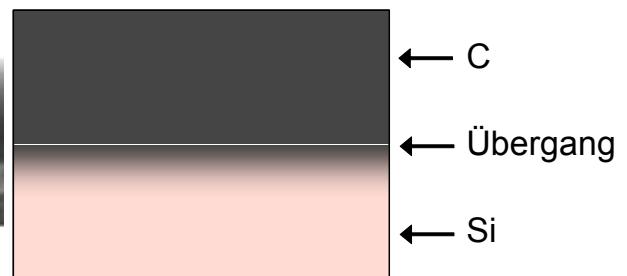


Abb. 29: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 28

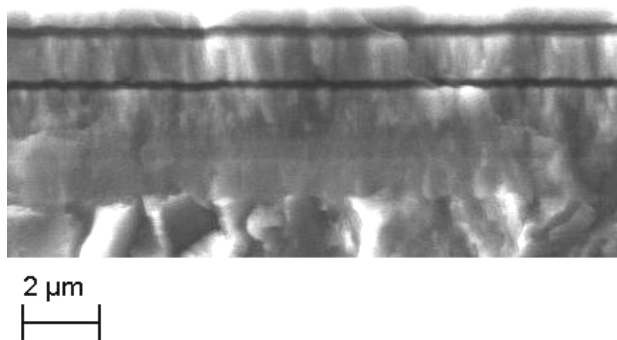


Abb. 30: Wasserstofffreie gradierte Multi-layer-Chromkarbidschicht

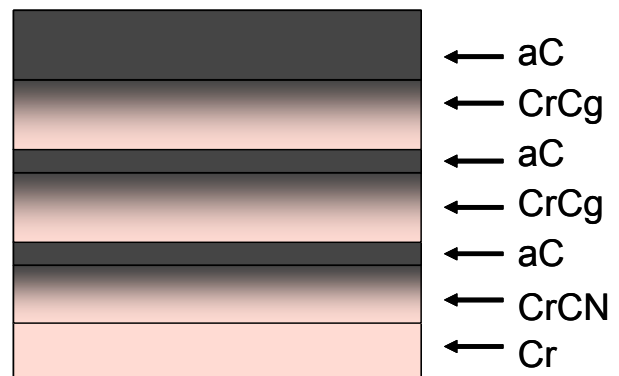


Abb. 31: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 30 (CrCg-aC-MI)

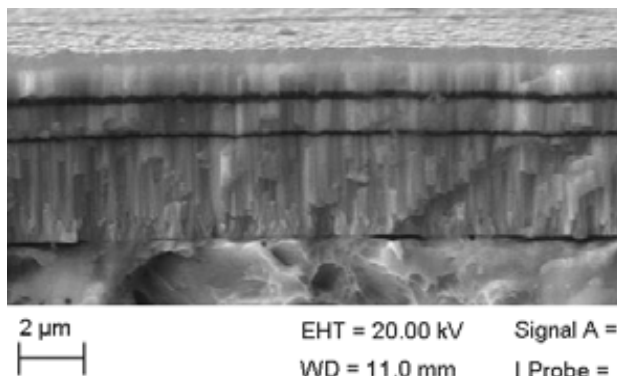


Abb. 32: Wasserstofffreie gradierte Multi-layer-Zirkoniumkarbidschichten

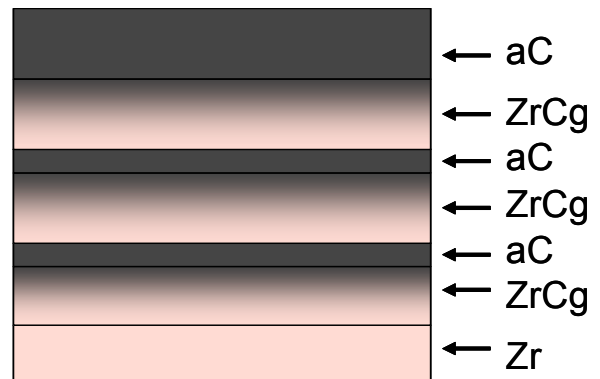


Abb. 33: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 32 (ZrCg-aC-MI)

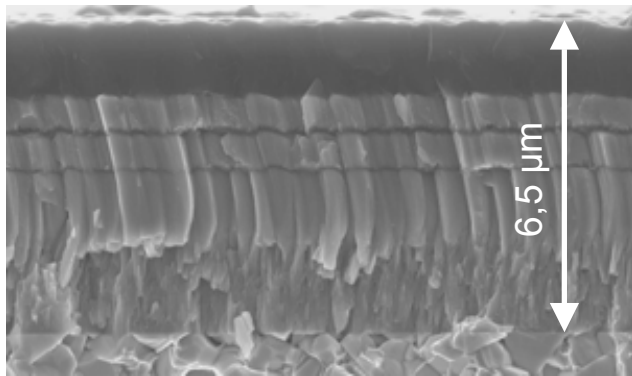


Abb. 34: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 6,5 µm Schichtdicke

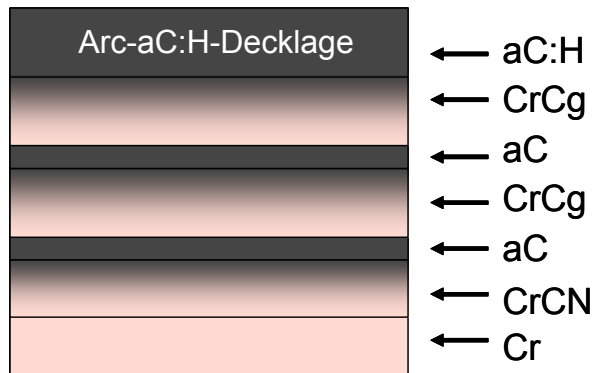


Abb. 35: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 34 (VP-CrCg-aC-H-MI-6.5)

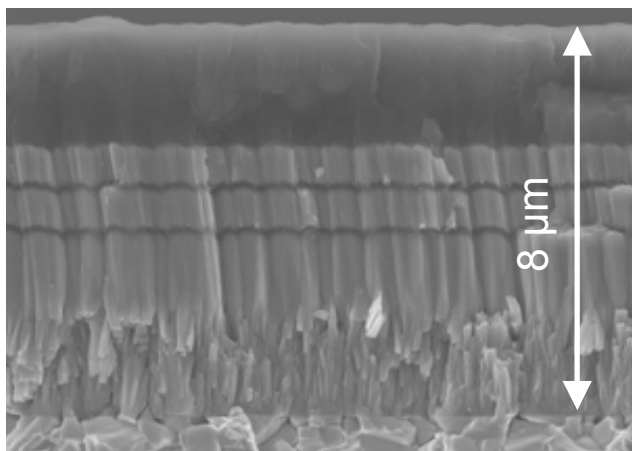


Abb. 36: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 8 µm Schichtdicke

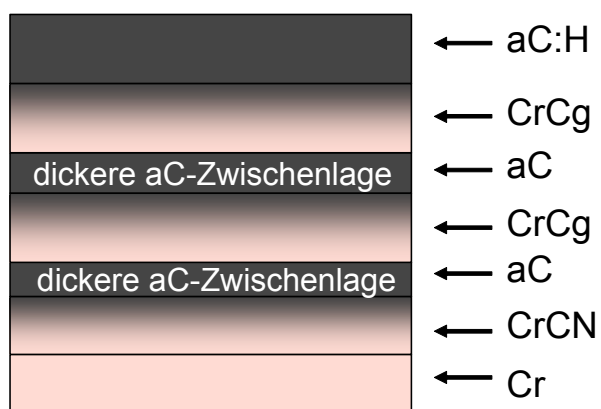


Abb. 37: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 36 (VP-CrCg-aC-H-MI-8.0)

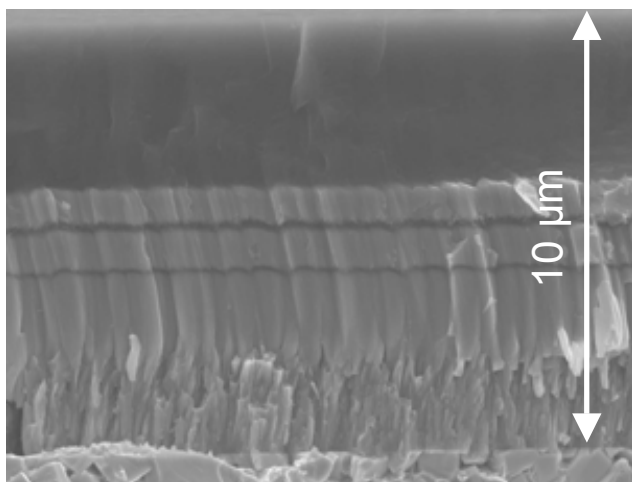


Abb. 38: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 10 µm Schichtdicke

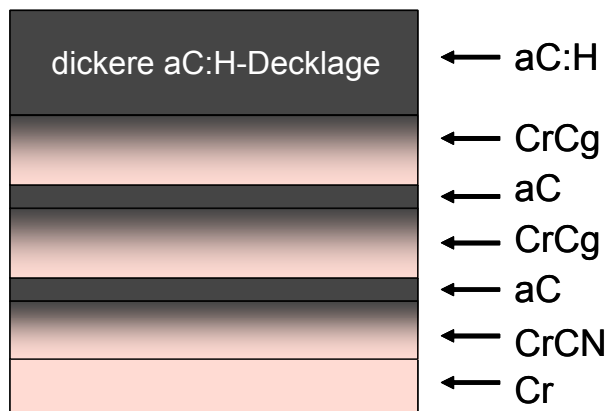


Abb. 39: Morphologischer Schichtaufbau zu Abb. 38 (VP-CrCg-aC-H-MI-10)

Alle untersuchten Schichten haben die Eigenschaft die Oberflächenstruktur des Grundwerkstoffs an ihrer Oberfläche abzubilden. So sind Schleifriefen (Kratzer) in der Grundwerkstoffoberfläche, die dort als Folge der Endbearbeitung durch Polieren auf  $R_a = 0,01 \mu\text{m}$  noch vorhanden sind, auch auf der Schichtoberfläche sichtbar, Abb. 40. Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme einer tiefgekühlt spröde gebrochenen Probe ist zu erkennen, dass diese Schleifriefen Schwachstellen in der Schicht darstellen, Abb. 40. In der Bruchfläche sind Risse zu sehen, die entlang der Schleifriefen Spuren verlaufen.

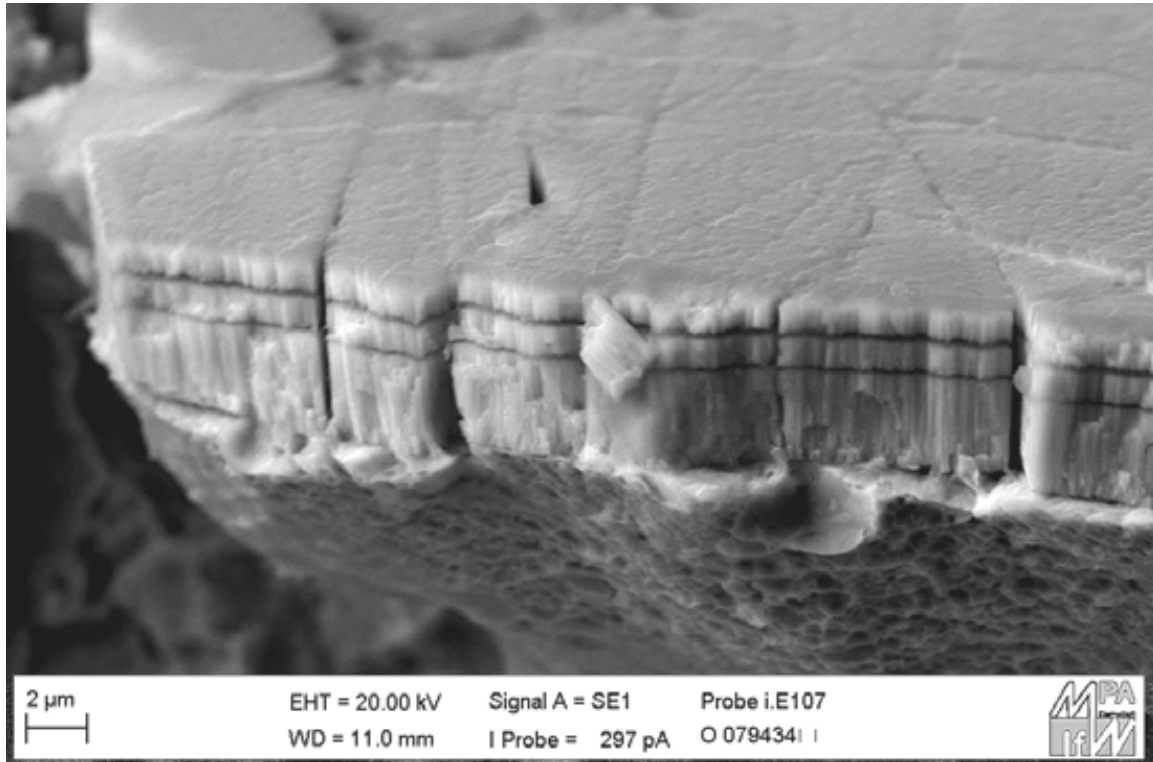


Abb. 40: Bruchfläche und Oberfläche einer kalt gebrochenen Probe: Schleifriefen der Grundwerkstoffoberfläche abgebildet von einer ZrCg-aC-MI-Schicht

Diese Schwachstellen in der Schicht können bei einer mechanischen Beanspruchung der Oberfläche der Ausgangspunkt für eine Schädigung der Schicht sein, z.B. für Schichtabplatzungen. Aber auch bei einer korrosiven Beanspruchung können solche Schwachstellen im Schichtaufbau dem Korrosionsmedium das Vordringen zum Grundwerkstoff erleichtern und damit dessen Korrosion unter der Schicht ermöglichen. Daraus kann auch abgeleitet werden, dass sich eine erhöhte Oberflächenrauigkeit negativ auf die Korrosionsbeständigkeit solcher Werkstoffverbunde auswirken kann.

### 3.6 Schichthaftung

Eine einfache Möglichkeit die Haftung einer PVD- oder PECVD-Schicht zu bestimmen ist die Ermittlung der Haftklasse nach VDI Fachbericht 39. Bei diesem Verfahren wird eine konventionelle Härteprüfung nach Rockwell C durchgeführt, wodurch die Schicht vom kegelförmigen Rockwelldiamanten in den Grundwerkstoff hineingedrückt bzw. verdrängt

wird. Dadurch kann es in der Umgebung des Härteeindrucks zu Rissen in der Schicht und zu Schichtausbrüchen kommen. Bei einer Vergrößerung von 100:1 werden die Eindrücke (jeweils mindestens 2) im Lichtmikroskop hinsichtlich Rissnetzwerk und Schichtausbrüchen begutachtet. Durch einen Vergleich mit vorgegebenen Referenzabbildungen kann die Haftklasse bestimmt werden, Abb. 41. Haftklasse 1 bis 4 entsprechen guter bis ausreichender Haftung. Haftklasse 5 und 6 bedeuten, dass keine ausreichende Haftung vorliegt.

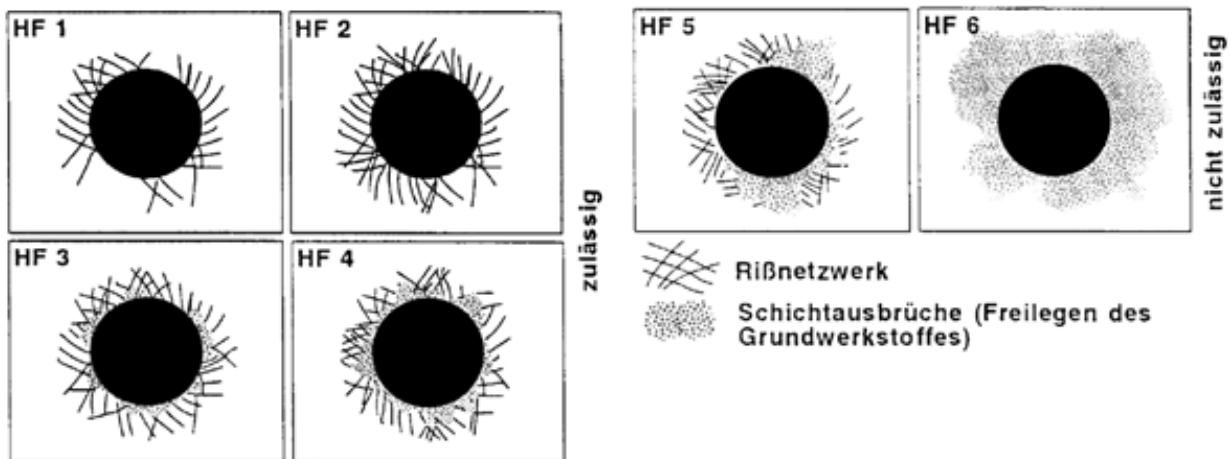


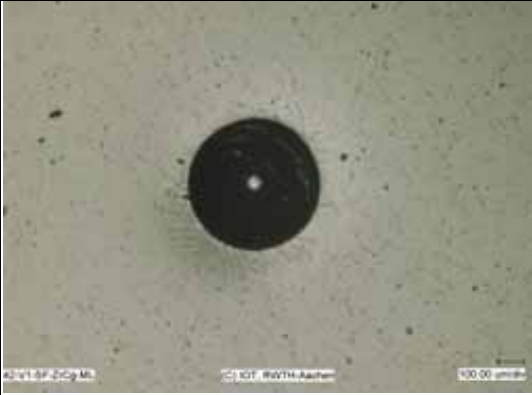
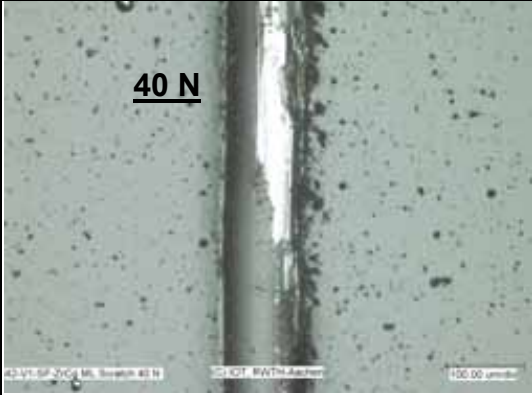
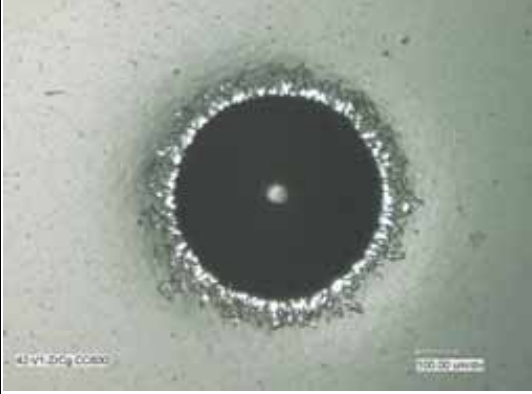
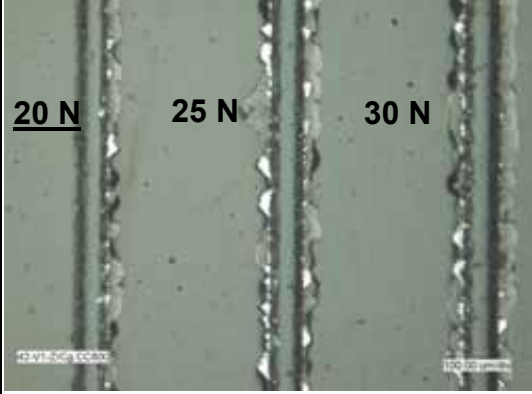

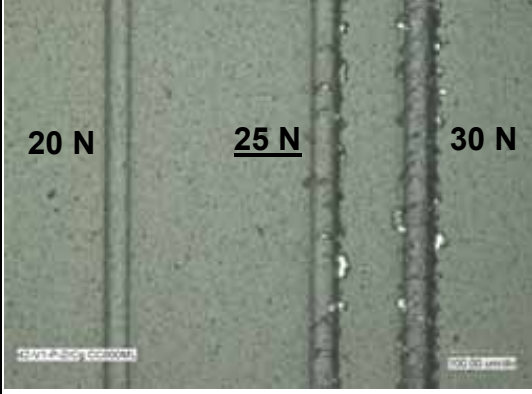

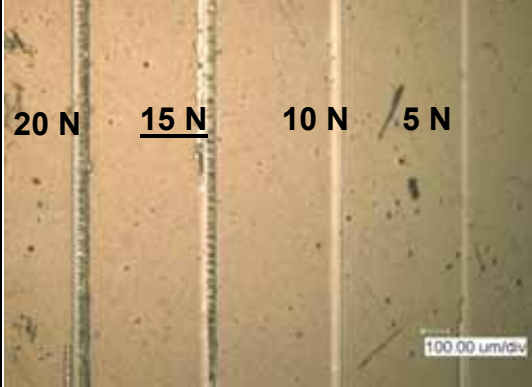
Abb. 41: Haftklassen nach VDI Fachbericht 39 mittels Haftungsprüfung mittels Rockwellhärteeindrucks

Eine weitere Möglichkeit die Hafteigenschaften sowie die Duktilität dünner Schichten zu untersuchen ist der Scratchtest. Bei diesem wird eine Diamantnadel (Rockwelldiamant mit Spitzenradius 200 µm) über die Oberfläche bewegt und mit linear zum Weg zunehmender Normalkraft in die Schicht gedrückt. Aus dem Weg, der von der Diamantnadel bis zum ersten Auftreten von Schichtabplatzungen zurückgelegt wird, lässt sich die dazu passende kritische Last ermitteln. Diese dient als Kennwert. Alternativ können auch mit konstanter Last diskrete Scratches erzeugt und hinsichtlich der kritischen Last ausgewertet werden.

### 3.6.1 Ergebnisse der Haftklassenbestimmung und Scratchtests

Die Ergebnisse der Bestimmung von Haftklasse und kritischer Scratchlast sind in den folgenden Tabellen dargestellt, Tab. 4 bis Tab. 7. Die dabei zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Schichten verwendeten Abkürzungen wurden gemäß Tab. 2 und Tab. 3 gewählt. Die Messungen von Haftklasse und Scratchlast wurden am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen durchgeführt. Ebenso erfolgte dort eine Messung der Schichtdicken mittels Kalottenschliff, die vergleichbare Ergebnisse lieferte wie die im metallografischen Schliff am Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt durchgeführte Schichtdickenbestimmung, deren Ergebnisse im folgenden dargestellt sind.

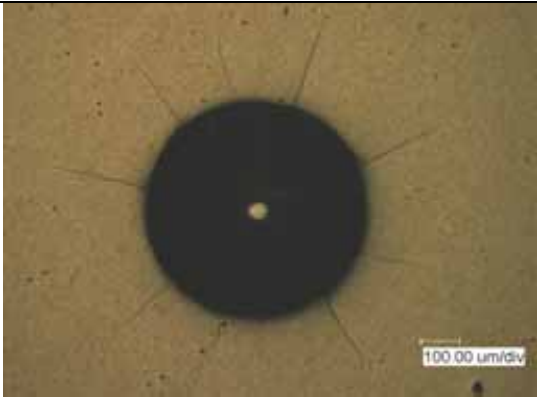
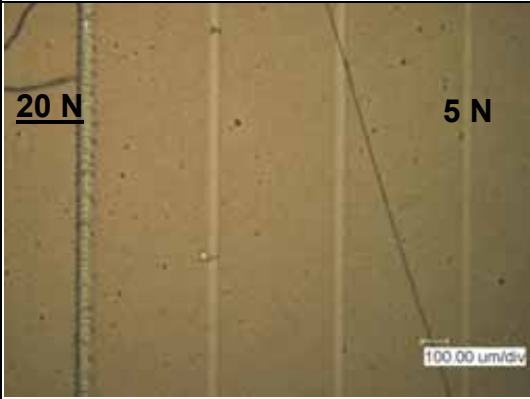
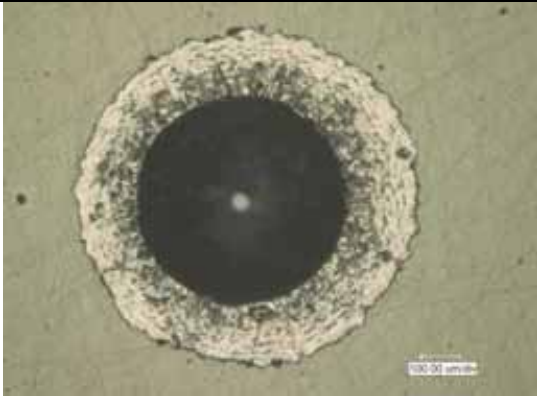
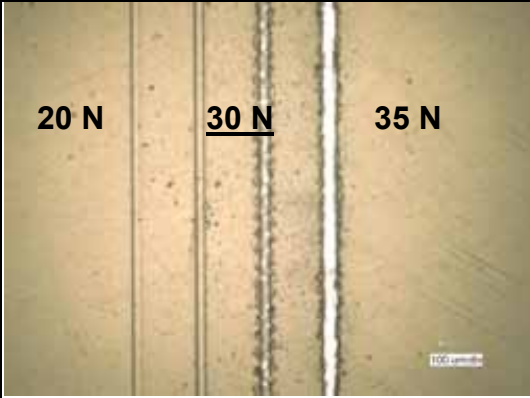

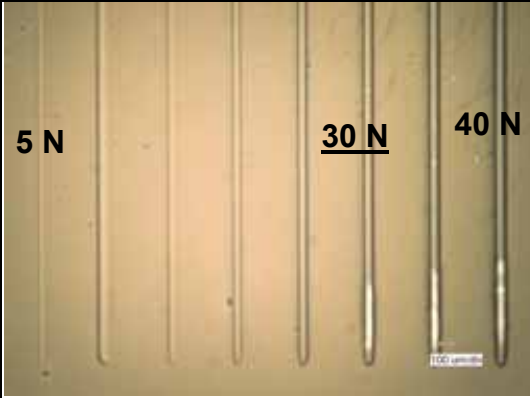
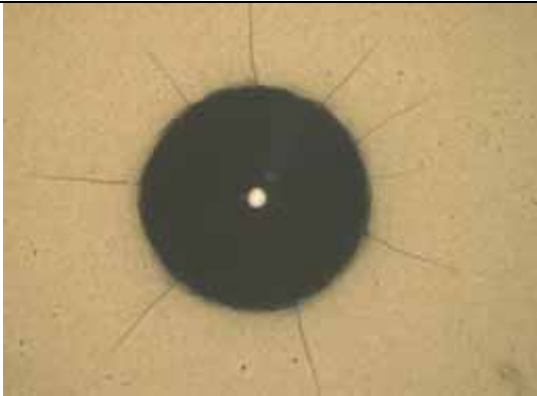
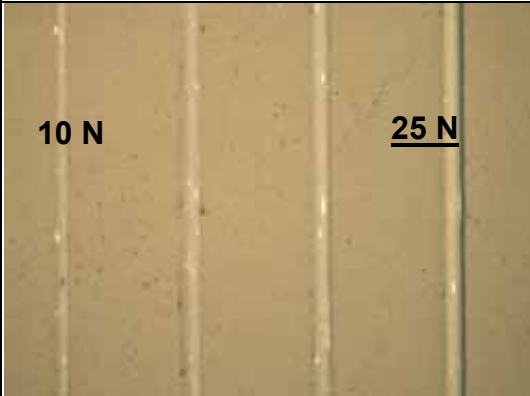
Tab. 4: Haftungsprüfung mittels Rockwellhärteeindruck und Scratchtest

Werkstoff- verbund	Rockwelleindruck	Scratchtest
Vergütet- ZrCg-MI		
Vergütet- ZrCg		
Vergütet- ZrCg-MI-Cr		
Vergütet- ZrCg-MI-Zr		

Quelle: Institut für Oberflächentechnik RWTH Aachen

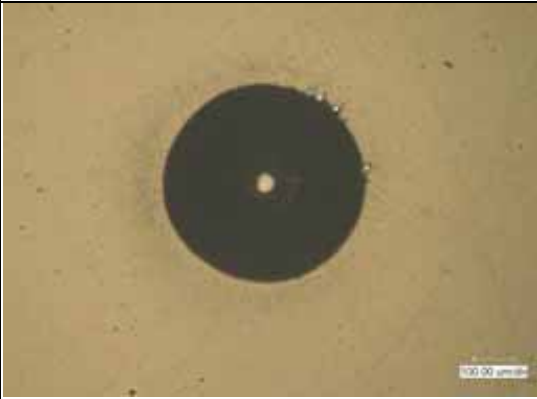
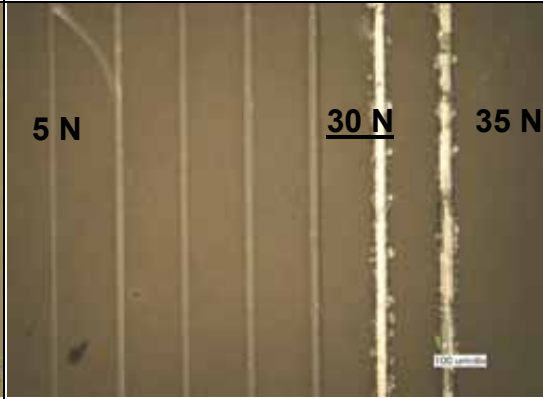
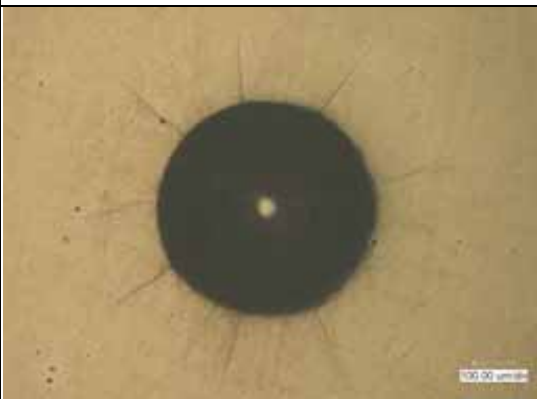
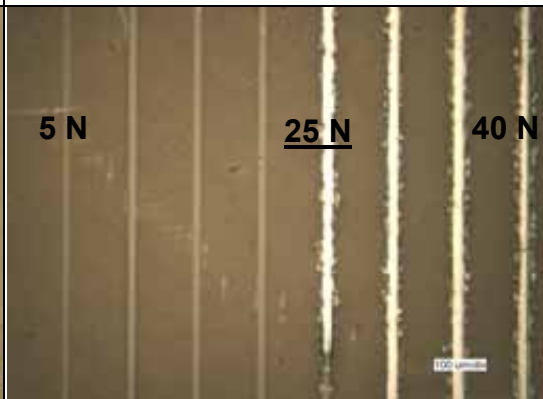

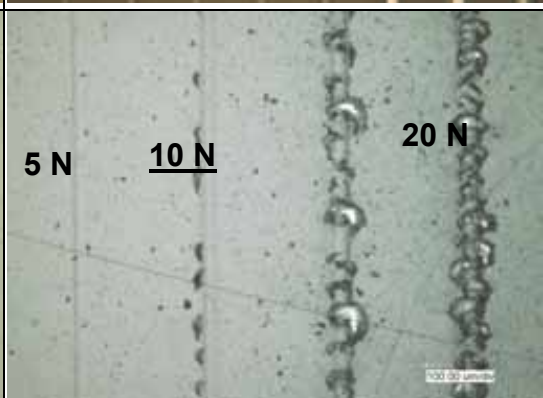
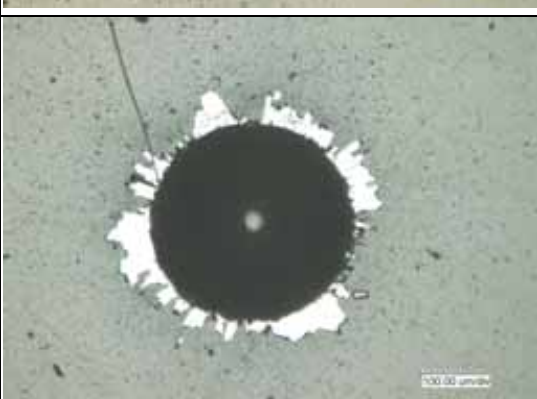
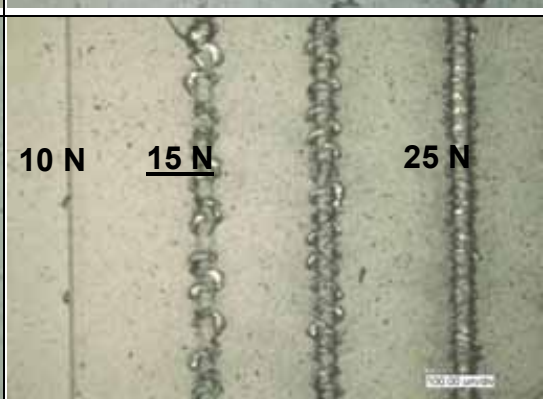


Tab. 5: Haftungsprüfung mittels Rockwellhärteeindruck und Scratchtest

Werkstoff- verbund	Rockwelleindruck	Scratchtest
Plasma- nitriert- ZrCg-MI-Zr		
Vergütet- ZrCg-Ref		
Vergütet- CrCg- aC-MI		
Plas- manitriert- CrCg- aC-MI		

Quelle: Institut für Oberflächentechnik RWTH Aachen

Tab. 6: Haftungsprüfung mittels Rockwellhärteeindruck und Scratchtest

Werkstoff- verbund	Rockwelleindruck	Scratchtest
Vergütet ZrCg- aC-MI		
Plasma- nitriert ZrCg- aC-MI		
Vergütet- DLC-5.2		
Vergütet- DLC-3.1		

Quelle: Institut für Oberflächentechnik RWTH Aachen

Tab. 7: Kennwerte der Werkstoffverbunde sowie im Schliff gemessene Schichtdicke

Zeile	Grundwerkstoff	Schichtbezeichnung	Haft-Klasse	Scratch-last	Schichtdicke
1	vergütet	ZrCg-MI	1	40 N	4,7 µm
2	vergütet	ZrCg	4	20 N	2,4 µm
3	plasmanitriert	ZrCg	1	25 N	2,1 µm
4	vergütet	ZrCg-MI-Cr	6	25 N	3,4 µm
5	plasmanitriert	ZrCg-MI-Cr	1	30 N	3,1 µm
6	vergütet	ZrCg-MI-Zr	6	15 N	7,4 µm
7	plasmanitriert	ZrCg-MI-Zr	1	20 N	7,3 µm
8	vergütet	ZrCg-Ref	6	30 N	6,0 µm
9	vergütet	CrCg-aC-MI	2	30 N	4,3 µm
10	plasmanitriert	CrCg-aC-MI	1	25 N	4,3 µm
11	vergütet	ZrCg-aC-MI	2	30 N	5,1 µm
12	plasmanitriert	ZrCg-aC-MI	1	25 N	5,5 µm
13	vergütet	DLC-5.2	5	10 N	5,2 µm
14	vergütet	DLC-3.1	5	15 N	3,1 µm
15	plasmanitriert	CrCg-aC-H-MI-6.5	2	45 N	6,5 µm
16	plasmanitriert	CrCg-aC-H-MI-8.0	1	45 N	8,0 µm
17	plasm.+ gedreht	CrCg-aC-H-MI-8.0	1	40 N	8,0 µm
18	plasmanitriert	CrCg-aC-H-MI-10.0	2	55 N	10,0 µm

Haftklasse und kritische Scratchlast bestimmt am Institut für Oberflächentechnik RWTH Aachen, Schichtdicke gemessen im metallografischen Schliff bestimmt am Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt

### 3.6.2 Bewertung der Haftung

Der Scratchtest stellt auf Grund der kegelförmigen Geometrie der Diamantspitze, deren Spitzenradius von 200 µm deutlich größer als die Schichtdicke ist, eine Verformbarkeitsprüfung für die Schicht in Verbindung mit dem Grundwerkstoff dar. Hierbei hat auch die Härte des Grundwerkstoffs einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis. Im vorliegenden Fall liegt jedoch für alle untersuchten Werkstoffverbunde die Härte des Grundwerkstoffs in einem ähnlichen Bereich (vergütet 730 HV<sub>0,3</sub>, plasmanitriert 820 HV<sub>0,3</sub>), so dass tatsächlich die Haftung und Duktilität der Schichten verglichen wird.

Es fällt auf, dass die Plasmanitrierung, der ein positiver Einfluss auf die Haftung zugesprochen wird, beim überwiegenden Teil der Werkstoffverbunde eine signifikante Erhöhung der Scratchlast sowie eine Verbesserung der Haftklasse bewirkte. Alle Beschichtungen auf plasmanitriertem Vergütungsstahl 42CrMo4 wiesen jeweils deutlich höhere Scratchlasten und bessere Haftklassen auf als auf vergütetem Grundwerkstoff. Eine Ursache dafür könnte eine chemische Reaktion zwischen dem Zirkonium bzw. Chrom der Haftvermittlerschicht mit dem in den Grundwerkstoff eindiffundierten Stickstoff der Plasmanitrierung sein, die zu einer innigeren Verbindung von Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff führt. Zum anderen führt die durch die Plasmanitrierung leicht erhöhte Härte der Randzone zu einer etwas besseren Stützwirkung des Grundwerkstoffs.



Für die meisten untersuchten Werkstoffverbunde korrelierten die Ergebnisse des Rockwelleindrucktests mit denen des Scratchtests sehr gut. Wenn dies nicht der Fall ist, so ist dies auf die unterschiedliche Art der Beanspruchung bei den beiden Verfahren zurückzuführen [15]. Der Scratchtest stellt eine stark abrasiv-furchende Beanspruchung dar, während die Haftungsprüfung mittels Rockwellhärteeindruck eine umformende Beanspruchung erzeugt.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Schichtdicke und kritischer Scratchlast kann nicht festgestellt werden, da andere Einflüsse, wie ein geänderter Schichtaufbau wesentlich stärker sind. Für fünf der Werkstoffverbunde liegt die Haftklasse im nicht tolerierbaren Bereich von 5 bis 6 (Zeile Nr. 4, 6, 8, 13 und 14, Tab. 7) bei zwei davon (Zeile Nr. 4 und 8, Tab. 7) ist jedoch die kritische Scratchlast genauso hoch wie bei den übrigen Werkstoffverbunden mit guter Haftklasse, so dass bei diesen von guter Haftung bei abrasiver Beanspruchung ausgegangen werden kann. Für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbid mit Zirkoniumzwischenlagen auf vergütetem Grundwerkstoff (Zeile 6) und die DLC-Schichten auf vergütetem Grundwerkstoff (Zeile 13 und 14) ergeben sich nur bescheidene kritische Lasten von 10 N bzw. 15 N, so dass für diese Schichten eine schlechte Haftung vorliegt.

Es ist noch erwähnenswert, dass die höchste ermittelte Scratchlast einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht von 40 N für eine auf der semiindustriellen Anlage PVT500 hergestellte Schicht gemessen wurde. Dies kann auf die bei dieser Anlage vorhandene größere Erfahrung bei Vorbehandlung und Abscheidung der Schichten zurückgeführt werden. Weiterhin fällt auf, dass die höchsten kritischen Lasten für die Schichten mit der größten Schichtdicke gemessen wurden. Dies sind wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage. Der Grund hierfür ist im Zugewinn an Erfahrung bei der Vorbehandlung der Proben und der Herstellung der Schichten auf der industriellen Anlage CC800 am Institut für Oberflächentechnik im Laufe der durchgeführten Schichtentwicklung zu sehen, da diese Schichten am Ende der Schichtentwicklung stehen.

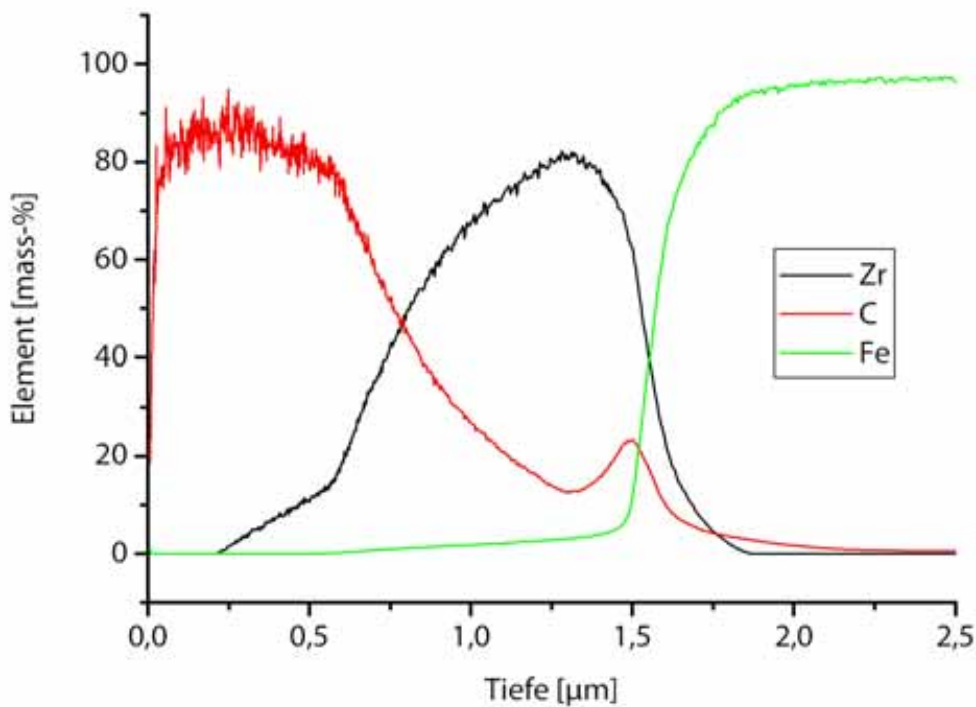
Zur Einordnung der hier ermittelten kritischen Lasten kann noch gesagt werden, dass z.B. für ein einfaches, einlagiges Chromnitrid-Schichtsystem durchaus schon kritische Lasten von 80 N bis 120 N gemessen werden [15].

### **3.7 Exemplarische Analyse der Schicht-Elementverteilung**

Beispielhaft wurde für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht sowie für eine gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Chromzwischenlage mittels GDOS ein Tiefenprofil der Elementverteilung über der Schichtdicke aufgenommen, Abb. 42 und Abb. 43.

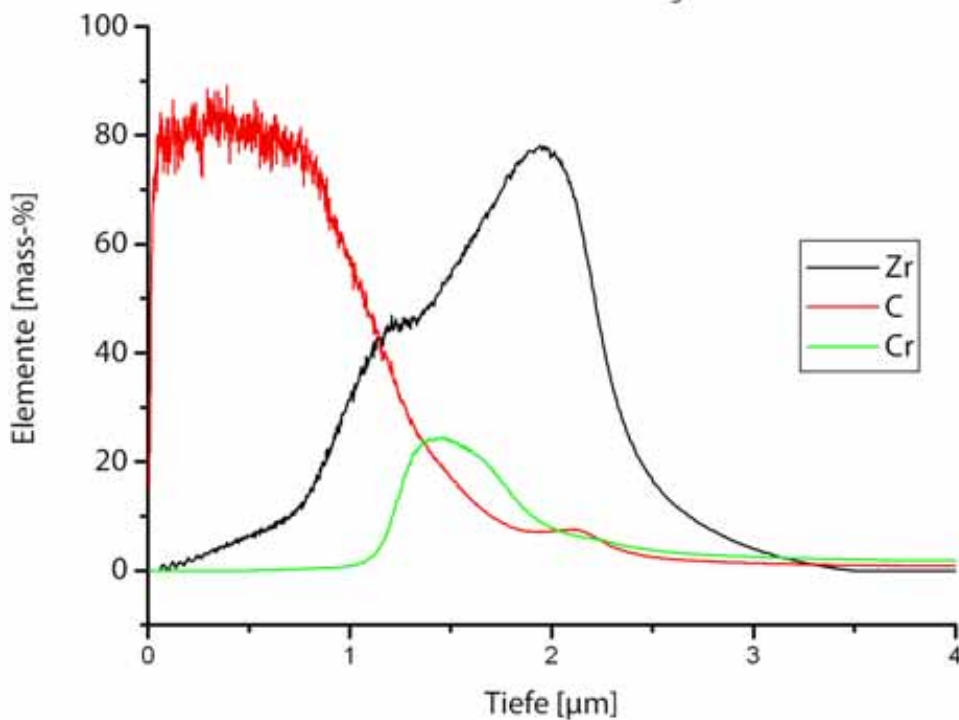
Es ist erkennbar, dass an der Oberfläche eine fast reine Kohlenstoffschicht vorliegt. Mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche nimmt der Kohlenstoffgehalt annähernd linear ab und der Zirkoniumanteil in gleichem Maße zu. Dies stimmt mit den Angaben des Beschichters überein. Bei der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Chromzwischenla-

gen ist dieser Gradierung eine Mitabscheidung von Chrom überlagert, die jedoch keine reine Chromschicht in der Mitte der Schicht entstehen lässt. Vielmehr ist selbst bei maximaler Chromkonzentration auch Kohlenstoff und Zirkonium in der Schicht vorhanden.



Quelle: Institut für Oberflächentechnik RWTH Aachen

Abb. 42: Elementverteilung in der Schicht im Tiefenprofil (GDOS-Analyse) für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht (Zeile 2 in Tab. 7)



Quelle: Institut für Oberflächentechnik RWTH Aachen

Abb. 43: Elementverteilung in der Schicht im Tiefenprofil (GDOS-Analyse) für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit Chromzwischenlage

Die von der tatsächlich im Schliff gemessenen Schichtdicke abweichende Schichtdicke im Tiefenprofil, die im Anstieg der Eisenkurve (Fe) abzulesen ist, ist auf die ungenaue Korrelation der Sputterrate bei der GDOS-Analyse mit der Schichtdicke zurückzuführen, Abb. 42. Hier kann der Anstieg der Eisenkurve einfach als 100 % Schichtdicke interpretiert werden. Die DLC-Schichten weisen gemäß EDX-Analyse im metallografischen Schliff eine Verbindungsschicht aus Silizium auf, Abb. 44. Darüber ist ein fließender Übergang zu einer amorphen Kohlenstoffschicht festzustellen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass Elemente, die leichter sind als Kohlenstoff, wie z.B. Wasserstoff, mittels EDX-Analyse nicht detektiert werden können.

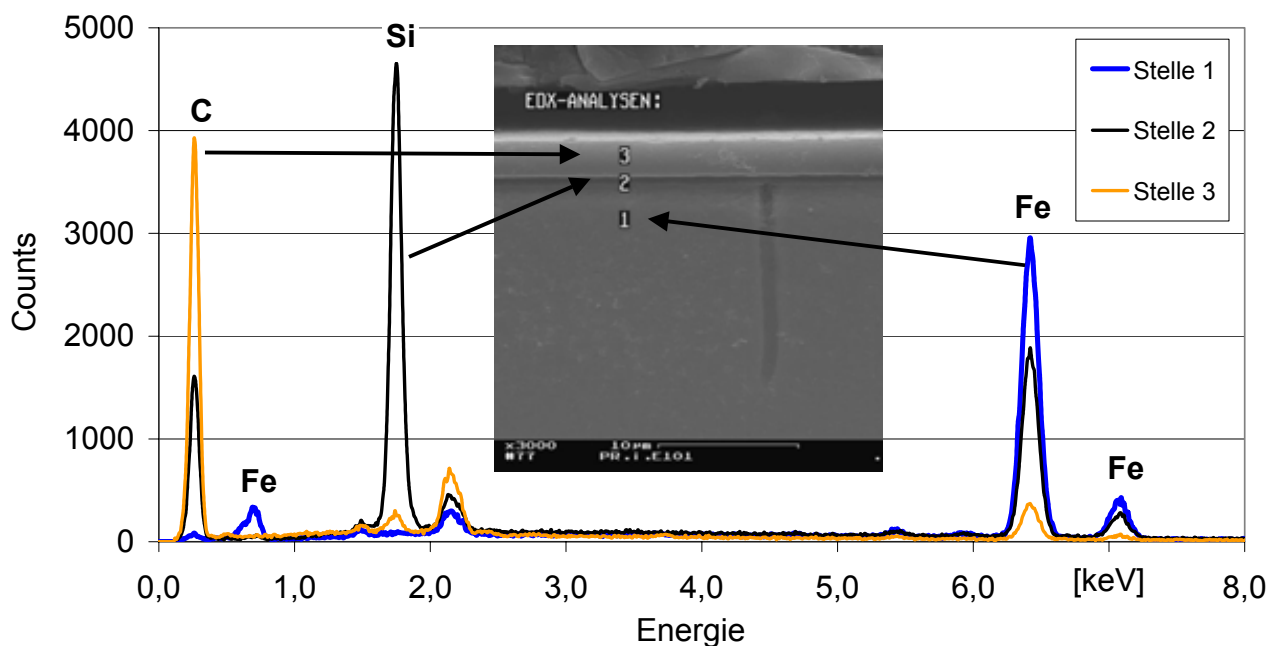


Abb. 44: EDX-Analyse der DLC-Schicht im Schliff

## 4 Untersuchungsmethoden

Es stellt sich die Frage wie einsatznah eine Versuchsmethode, also die Modellbildung der Beanspruchung, zur Bestimmung der Beanspruchbarkeit sein soll. Ist das zu untersuchende tribologisch-korrosive System sehr komplex, gibt es sehr viele Einflussparameter, die unter Umständen nur schwer oder gar nicht messtechnisch zu erfassen sind und deren Wechselwirkung untereinander nicht überschaubar ist. Sehr anwendungsnahe und damit wenig abstrahierende Versuche sind z.B. die Erprobung neuer Bauteilbeschichtungen direkt in der Pumpe in der sie später eingesetzt werden sollen. Der Vorteil dabei ist eine sehr präzise Aussage über die Eignung der Beschichtung für genau diesen Einsatzfall, der Nachteil ist ein sehr großer Versuchsaufwand und die schwierige Übertragbarkeit auf andere davon verschiedene Einsatzfälle aufgrund der vielen nicht klar definierten und unbekannten Einflüsse.

Eine vereinfachende Modellbildung als Basis für Versuche bietet die Möglichkeit, die Anzahl unbekannter Einflüsse zu reduzieren und grundlegende Abhängigkeiten bestimmter Eigenschaften von bestimmten Parametern zu untersuchen. Es ist jedoch zu beachten, dass eine zu starke Vereinfachung des Modells die Gefahr in sich birgt, dass entscheidende Einflüsse unberücksichtigt bleiben und die Ergebnisse an Aussagekraft verlieren oder letztendlich für eine bestimmte Anwendung völlig bedeutungslos werden. Das bedeutet, dass der Wahl der Versuchsmethodik eine entscheidende Bedeutung zukommt. Sie bestimmt wie aussagekräftig die Ergebnisse hinsichtlich bestimmter Anwendungsfälle sind. Für eine grundlegende Charakterisierung neuer tribologisch-korrosiver Systeme wie im vorliegenden Fall ist eine zeitraffende Versuchsmethodik sinnvoll, die nicht zu stark auf spezielle Anwendungsfälle zugeschnitten ist und deren Ergebnisse dennoch für viele Anwendungen relevant sind.

Im folgenden soll die Charakterisierung des Reibungs- und Korrosionsverhaltens neuer Werkstoffverbundsysteme (Kombination aus Grundwerkstoff und Schicht) zum Einsatz in Pumpen durchgeführt werden. Die grundlegende Charakterisierung dient hier als wichtige Rückmeldung bei der Weiterentwicklung der Systeme, z.B. zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Die Wahl von geeigneten Versuchsparametern soll eine gute Übertragbarkeit auf viele Anwendungsfälle gewährleisten ohne entscheidende Einflüsse zu vernachlässigen. Speziell an den Einsatz in Pumpen angepasste Versuche können mögliche neue Anwendungsbereiche erschließen und als Hilfestellung bei der Auswahl eines geeigneten Werkstoffverbundsystems im konkreten Anwendungsfall dienen. Unter diesen Gesichtspunkten wurden die im Folgenden vorgestellten Untersuchungsmethoden ausgewählt.

### 4.1 Polarisationsversuche

Elektrochemische Untersuchungsmethoden dienen der Charakterisierung des Korrosionsverhaltens von Werkstoffen in wässrigen Medien. Eine bekannte Tatsache ist, dass Korro-

sion ein stark zeitabhängiger und meist langwieriger Prozess ist, der nur unter Einschränkung der Übertragbarkeit beschleunigt werden kann, da eine zeitliche Extrapolation der Ergebnisse schwierig ist. Wenn für grundlegende Untersuchungen zum Korrosionsverhalten bestimmter Werkstoffe eine Versuchsmethodik gewählt wird, die innerhalb vergleichsweise kurzer Zeit zu Ergebnissen führt, geschieht dies meist unter der Einschränkung, dass lediglich eine vergleichende Bewertung der Werkstoffe (z.B. ein Vergleich mit bekannten Systemen) möglich ist.

Zu solchen Untersuchungsmethoden zählen Polarisationsversuche mit der Aufnahme von Stromdichte-Potenzialkurven. Diese beruhen auf der geregelten Polarisation einer Probe in einer durch Medium und Temperatur definierten Versuchsumgebung und der Aufzeichnung von Stromdichte und Potenzial in einem etwa einstündigen Versuch. Der Kurvenverlauf der Stromdichte über dem Potenzial charakterisiert das Korrosionssystem und kann zur Beurteilung der wirksamen Korrosionsmechanismen und zum Vergleich mit anderen (z.B. bereits im Einsatz befindlichen) Systemen herangezogen werden. Das gewählte Medium und die Temperatur können sich dabei an einem realen Anwendungsfall orientieren.

Im Pumpenbau für korrosive Medien häufig eingesetzte Werkstoffe sind rost- und säurebeständige Stähle. Diese wurden bereits mittels Polarisationsversuchen intensiv erforscht und eignen sich daher sehr gut als Vergleichswerkstoffe für Polarisationsversuche mit PVD-beschichtetem Stahl [66, 67, 68]. Daher werden im folgenden zunächst die theoretischen Grundlagen für das Korrosionsverhalten rost- und säurebeständiger Stähle sowie deren Untersuchung mittels Polarisationsversuchen vorgestellt. Dann wird auf die Vorgehensweise zur Untersuchung PVD-beschichteter Werkstoffe eingegangen.

#### 4.1.1 Theoretische Grundlagen

Für passivierbare Werkstoffe, z.B. rost- und säurebeständige Stähle, ergibt sich typischerweise der unten dargestellte idealisierte Stromdichte-Verlauf über dem Potenzial [69], Abb. 45. Zwischen dem freien Korrosionspotenzial  $E_K$  und dem Aktivierungspotenzial  $E_A$  löst sich ein solcher Werkstoff mit hohen Stromdichten aktiv auf. Ab dem Passivierungspotenzial  $E_P$  fällt die Stromdichte (Passivierungs-Stromdichte  $i_P$ ) und es bildet sich eine festhaftende Schutzschicht auf der Oberfläche aus. Bei rost- und säurebeständigen Stählen handelt es sich hierbei um eine extrem dünne nur etwa 4 - 10 nm dicke Oxidschicht, die als Passivschicht bezeichnet wird. Diese schützt den Werkstoff im Passivbereich zwischen Aktivierungspotenzial  $E_A$  und Durchbruchpotenzial  $E_D$  vor Korrosion. Die Stromdichte in diesem Bereich ist sehr gering und wird als Passivstromdichte ( $i_A$ ) bezeichnet. Bei rost- und säurebeständigen Stählen wird bei Stromdichten unter  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  von passivem Verhalten gesprochen.

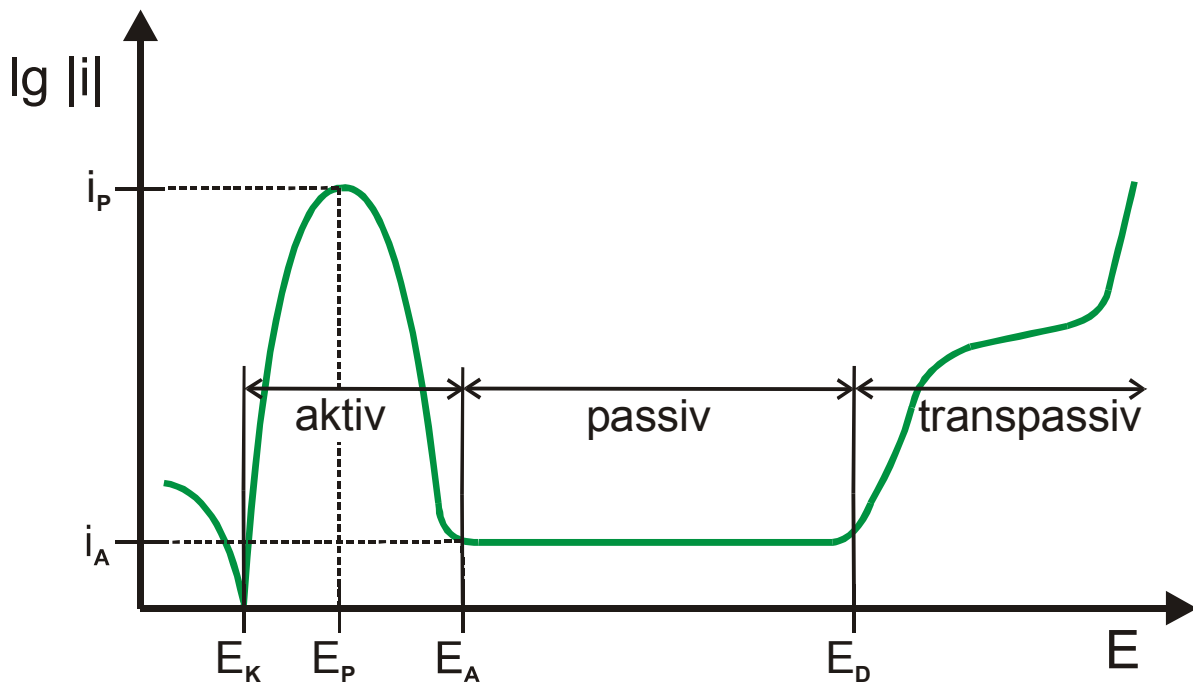


Abb. 45: Stromdichte-Potenzial-Kurve eines passivierbaren Werkstoffs [18]

Ab dem Durchbruchpotential  $E_D$  beginnt die Passivschicht sich aufzulösen, auch Bereich der transpassiven Auflösung genannt, sie bekommt größer werdende Löcher (Lochkorrosion) und zusätzlich kann Sauerstoff abgeschieden werden. Beides führt zu einem Anstieg der Stromdichte. Je nachdem in welchem Bereich der Kurve ein passivierbarer Werkstoff durch die Lösung, in der er sich befindet, polarisiert wird, kann der aktive Teil zu Beginn der Kurve unterdrückt werden. Dann kann die Stromdichte-Potenzial-Kurve auch direkt mit dem freien Korrosionspotential im Passivbereich beginnen.

Bei nicht passivierbaren Werkstoffen oder sofort einsetzender Lochkorrosion kommt es bei  $E_P$  nicht zu einem Abfall der Stromdichte sondern diese nimmt mit steigendem Potenzial immer weiter zu. Der Werkstoff löst sich aktiv auf, d.h. er korrodiert ungehemmt.

Ein unedler unter pH-neutralen Bedingungen nicht passivierbarer Stahl, wie z.B. der 42CrMo4, kann sich ähnlich einem passiven Werkstoff verhalten, wenn er mit einer chemisch inerten PVD-Schicht beschichtet ist, die selbst nicht korrodiert, Abb. 46. Bei dichter Schicht beginnt die Kurve dann beim freien Korrosionspotential mit sehr geringen Stromdichten. Dies kann analog zum Verhalten eines passivierbaren Werkstoff als passives Verhalten des Werkstoffverbunds bezeichnet werden.

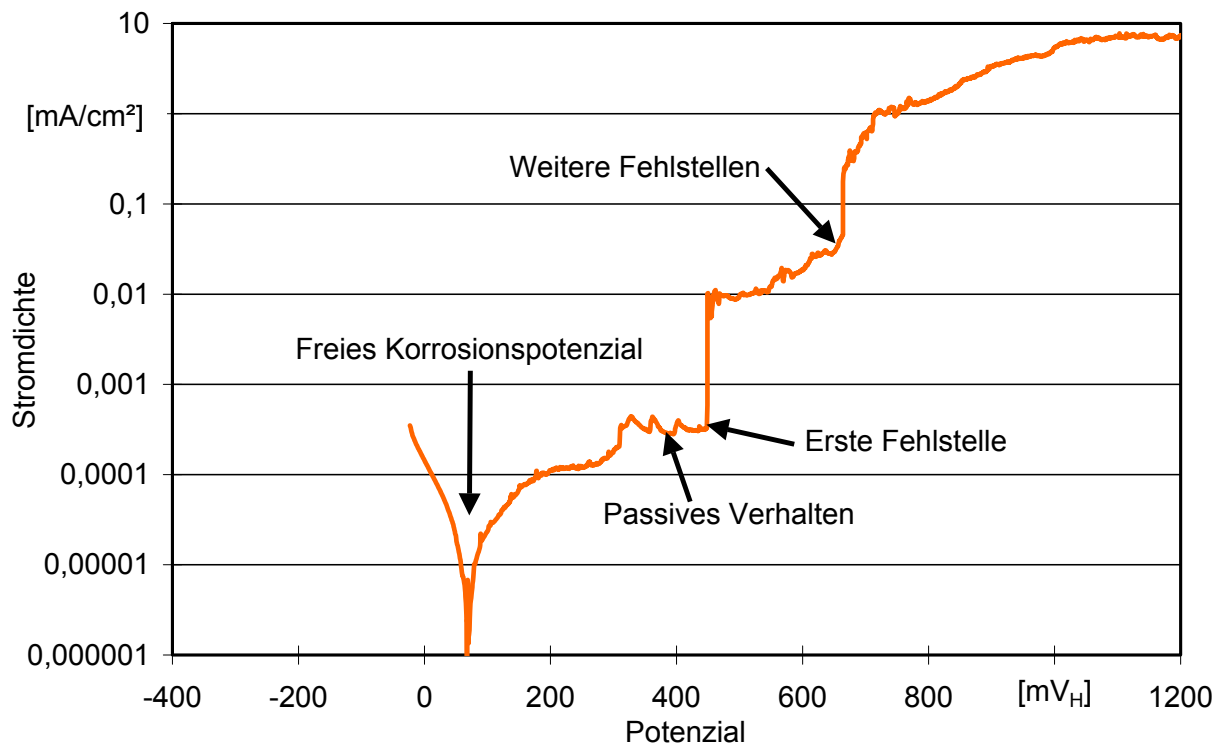


Abb. 46: PVD-beschichteter unedler Werkstoff mit Fehlstellen in der Schicht

Gibt es Fehlstellen in der Schicht, die bis zum Grundwerkstoff reichen kann es in diesen Fehlstellen bei zunehmendem Potenzial zur Korrosion des Stahls kommen, die Fehlstellen vergrößern sich durch Abplatzen der Schicht und die Stromdichte steigt sprunghaft an. Weitere korrodierende Fehlstellen oder die zunehmende Größe bereits korrodierender Fehlstellen führen zu einem weiteren Anstieg der Stromdichte. Auch die Korrosion des Grundwerkstoffs unter der Schicht ist möglich und führt zur Pustelbildung oder zum Einbrechen der Schicht.

Bei passivierbaren Werkstoffen können Fehlstellen in der natürlichen Passivschicht repassivieren (ausheilen/Neubildung der Passivschicht), so dass die Stromdichte wieder abnimmt. Bei PVD-beschichteten Werkstoffen ist das nicht möglich. Die Zunahme der Stromdichte im Bereich von 700 bis 800 mV<sub>H</sub>, die bei diesem Potenzial infolge Sauerstoffentwicklung eintreten kann (Abscheidung von OH<sup>-</sup>-Ionen), ist dagegen auch bei PVD-beschichteten Werkstoffen zu beobachten.

Zur Beurteilung der Korrosionseigenschaften PVD-beschichteter unedler Werkstoffe, wie der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbid-schichten auf niedriglegiertem Vergütungsstahl 42CrMo4, mit Hilfe von Stromdichte-Potenzial-Kurven können die folgenden Kriterien herangezogen werden. Je geringer die Stromdichte im „Passivbereich“ ist, desto weniger Fehler hat die Schicht. Je höher das Potenzial ist, bei dem es zu einem ersten starken Anstieg der Stromdichte kommt, desto besser ist das Korrosionsverhalten des Werkstoffverbunds. Darüber hinaus muss auch das Aussehen der Proben nach dem Versuch berücksichtigt werden. Es kann mittels me-

tallografischer Schlitze und rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen genauer analysiert werden.

#### 4.1.2 Versuchsparameter

Pumpen werden in den unterschiedlichsten Medien eingesetzt, von hochaggressiven Säuren und Laugen in der chemischen Industrie über sandversetztes und ölverschmutztes Meerwasser im Offshore-Bereich bis zu einfachem Trinkwasser in der Wasserversorgung. All diese Anwendungsfälle mit einem einzelnen Versuchsmedium nachzustellen ist ausgeschlossen. Das Versuchsmedium sollte einen Anwendungsbereich abdecken für den der Einsatz PVD-beschichteter unedler Werkstoffe möglich erscheint. Dies ist vor allem dort der Fall, wo aktuell hochlegierte rost- und säurebeständig Stähle, wie z.B. der 1.4404 (X2 CrNiMo 17-12-2) oder der 1.4529 (X1 NiCrMoCuN 25-20-6) und vergleichbare hochlegierte Stahlgusswerkstoffe zum Einsatz kommen. Die Medien in diesem Bereich sind oftmals wässriger Natur. Die schädlichsten Agenzien darin sind Chloridionen und schwefelhaltige Anionen, die als passivschichtschädigend bekannt sind. Ein Versuchsmedium, dessen Zusammensetzung klar definiert ist, was eine Grundvoraussetzung für reproduzierbare Versuche darstellt, und das standardmäßig für elektrochemische Versuche mit rost- und säurebeständigen Stählen eingesetzt wird, ist künstliches Meerwasser nach DIN 50905 [66, 67, 68], Tab 1.

Tab. 8: Versuchsmedium

Künstliches Meerwasser nach DIN 50905	
Bestandteil	Konzentration
Deionisiertes Wasser	985 ml/l
NaCl	28,0 g/l
MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	7,0 g/l
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	5,0 g/l
CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	2,4 g/l
NaHCO <sub>3</sub>	0,2 g/l

Es enthält sehr viele Chloridionen, aber auch Schwefel in Form von Sulfationen. Der für die hier untersuchten Werkstoffverbunde als Grundwerkstoff verwendete Vergütungsstahl 42CrMo4 löst sich in diesem Medium aktiv auf (ungehemmte Korrosion), Abb. 47.

Der höher legierte rost- und säurebeständige Stahl 1.4404 mit 17 % Chrom und 12 % Nickel ist in diesem Medium zwar deutlich edler als der Vergütungsstahl 42CrMo4, korrodiert aber dennoch stark lochkorrosionsartig infolge des hohen Chloridgehalts. Nur der 1.4529 mit 25 % Nickel und 20 % Chrom ist vollständig passiv und weist nach dem Versuch keinerlei Korrosionsspuren auf. Dieses Verhalten ist das für die untersuchten Werkstoffverbunde angestrebte Ziel.

Bei der Durchführung der Polarisationsversuche wird zunächst für 15 Minuten das freie Korrosionspotenzial der beschichteten Probe gemessen und mit diesem beginnend die Probe schrittweise bis 1200 mV<sub>H</sub> (1200 Millivolt gegenüber der Normalwasserstoffelektrode) polarisiert. Dabei wird der Strom aufgezeichnet und die Stromdichte durch Division durch die dem Elektrolyten ausgesetzte Probenoberfläche berechnet. Die dabei eingesetzte elektrochemische Messzelle besteht aus der Probe als Arbeitselektrode, der Bezugselektrode, die den Referenzpunkt für die Messung des Potentials bildet, und einem Platinnetz, das als Gegenelektrode fungiert, gegenüber der die Probe polarisiert wird.



Die Versuchsbedingungen für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Polarisationsversuche können in Anlehnung an die Untersuchung rost- und säurebeständiger Stähle wie folgt definiert werden:

- Medium: künstliches Meerwasser nach DIN 50905 (luftgesättigt)
- Temperatur: 30 °C
- 15 Minuten Messung des freien Korrosionspotenzials
- Polarisation der Probe ausgehend vom freien Korrosionspotenzial bis 1200 mV<sub>H</sub>
- Potenzialänderungsgeschwindigkeit: 1000 mV/h
- Schrittweite der Potenzialerhöhung: 2 mV

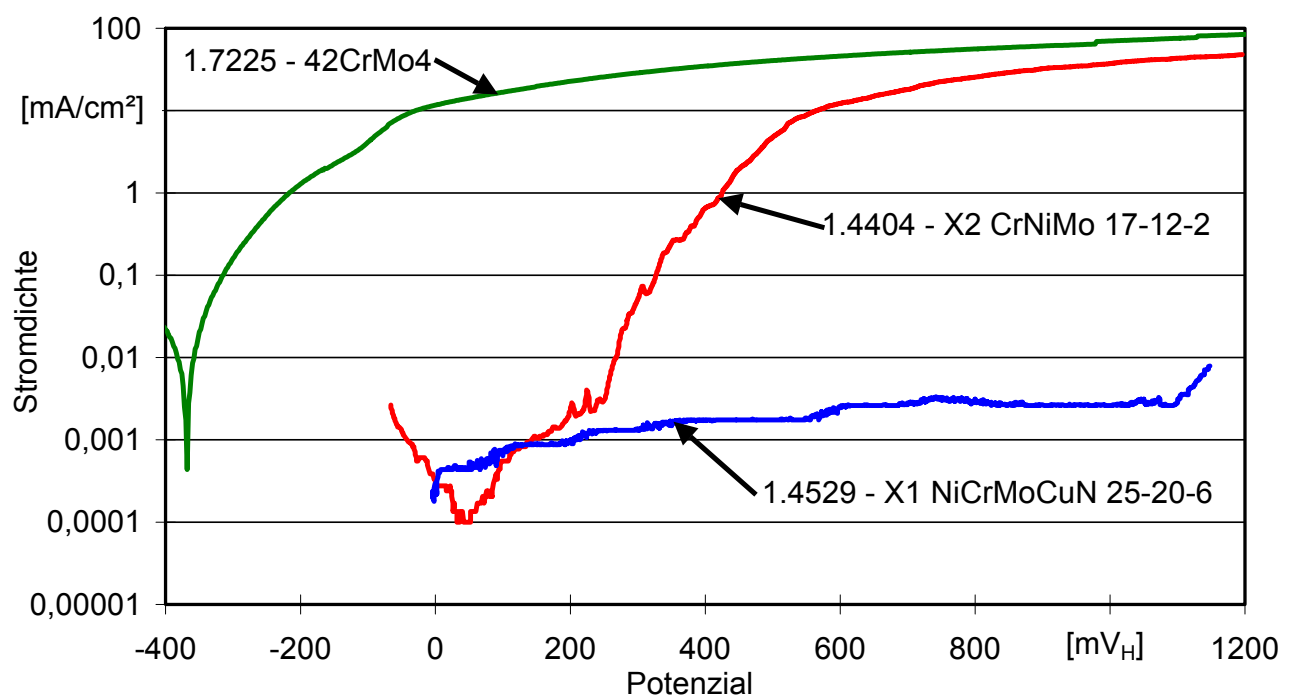


Abb. 47: Beispiel für Stromdichte-Potenzialkurven in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C in luftgesättigter Lösung

## 4.2 Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche

Im Rahmen dieser Dissertation soll das Reibungs- und Verschleißverhalten verschiedener Werkstoffverbunde charakterisiert werden. Eine Versuchsmethode, die für derartige tribologische Untersuchungen hervorragend geeignet ist, ist der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch (SRV-Versuch). Dabei ist mittels reversierender Gleitbewegungen einer Kugel auf einer ebenen Probe die Untersuchung des Einflusses vieler Parameter auf das Reibungs- und Verschleißverhalten möglich. Dazu gehören z.B. Last, Temperatur, Frequenz und relative Luftfeuchtigkeit. Außerdem ist auch die Untersuchung unterschiedlicher Medien, wie sie z.B. in Pumpen vorkommen, als Zwischenstoff im Reibkontakt möglich. Daher soll mit dieser Versuchsvorrichtung die tribologische Charakterisierung der Schichten auf ein-

fachen Rundproben ( $\varnothing 24$  mm, Höhe 8 mm, bis zu 24 Versuche pro Probe) durchgeführt werden.

#### 4.2.1 Versuchsanordnung

Der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchsstand besteht aus einer abgeschlossenen Kammer in der ein Gegenkörper (z.B. Kugellagerkugeln mit  $\varnothing 10$  mm) auf einer temperierbaren Probe ( $\varnothing 24$  mm, Höhe 8 mm) oszillierend reibt, Abb. 48. Der Hub (die Schwingweite) dieser reversierenden Bewegung kann als Parameter vorgegeben werden.

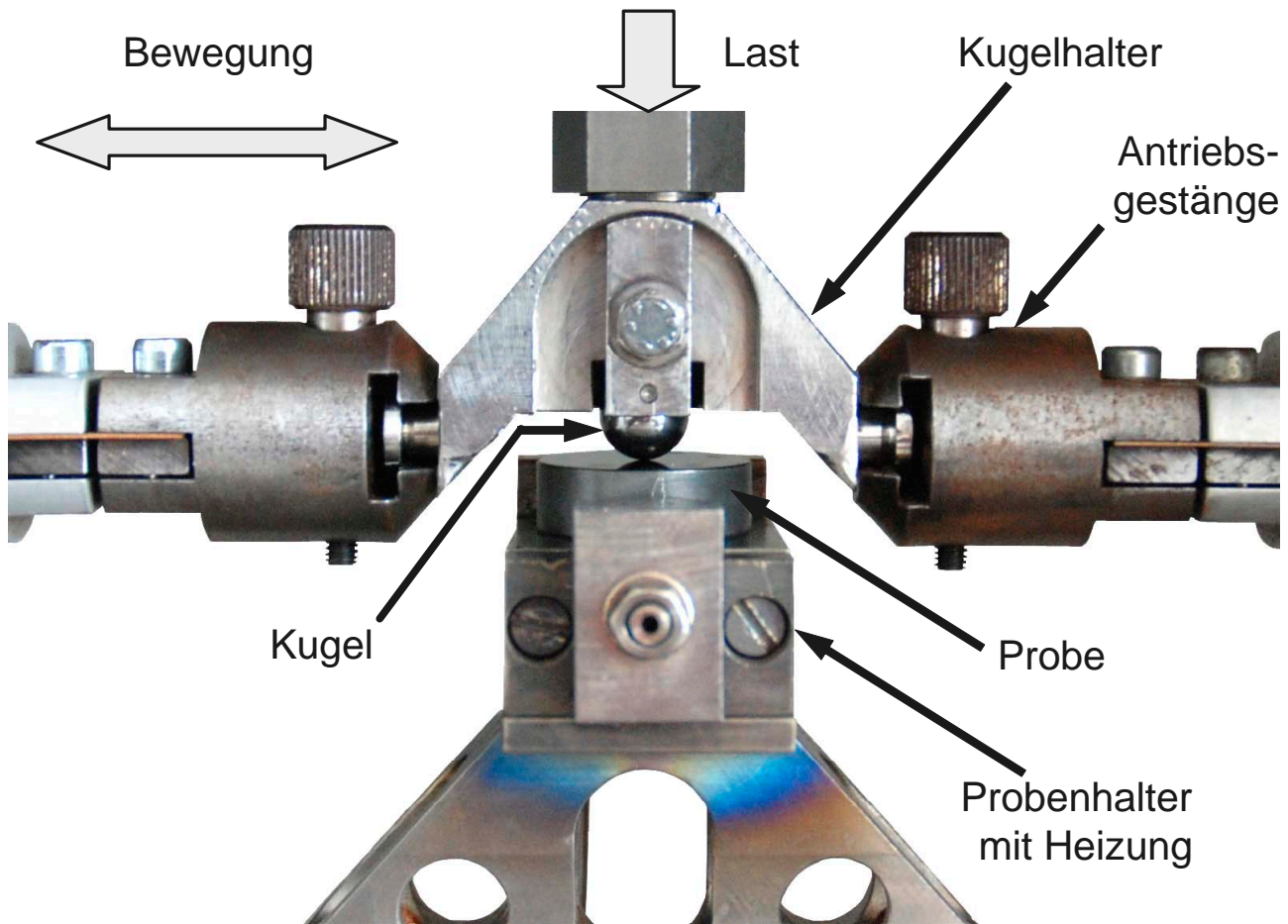


Abb. 48: Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchsstand

Die abgeschlossene Versuchskammer kann von außen mit Luft unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit und Temperatur beaufschlagt werden. Ebenso können in der Kammer durch einleiten verschiedener inerte oder reaktive Gase, wie z.B. Argon oder Sauerstoff, Versuche in unterschiedlicher Atmosphäre durchgeführt werden.

Die Kugel wird von oben mit einer einstellbaren Normalkraft belastet. Die in der Gleitebene wirksame Reibkraft wird durch Piezomessenelemente gemessen. Aus beiden Kräften wird online der mittlere Reibwert berechnet und aufgezeichnet. Aufgrund der reversierenden Bewegung schwankt die Gleitgeschwindigkeit zwischen Null in den Umkehrpunkten eines Hubs und dem Maximalwert in der Mitte der Verschleißspur. Der Versuchsrechner berück-

sichtigt die Abhängigkeit der Reibkraft von der Gleitgeschwindigkeit, indem er den Reibwert stets über einen Zyklus (eine komplette Schwingung) mittelt. Somit ist der aufgezeichnete Reibwert stets der Mittelwert einer kompletten Schwingung.

#### 4.2.2 Versuchsparmeter

Nach Auswertung verschiedener Literaturquellen wurden die folgenden Versuchsparmeter gewählt, Tab. 9. Als Gegenkörper kamen Präzisions-Kugellager-Kugeln aus gehärtetem Wälzlagerstahl 100Cr6, Härte etwa 800 HV0.3, und keramische Siliziumnitrid-Kugeln, Härte etwa 1500 HV10, zum Einsatz. Die Last (Normalkraft) wurde standardmäßig in den Schritten 2 N, 5 N, 10 N, 20 N und 50 N erhöht. Die Untersuchungen wurden meist bei 30 °C aber auch bei 100 °C, 200 °C, 300 °C und 400 °C Probentemperatur durchgeführt. Als inertes Gas wurde Argon verwendet, ansonsten wurde Luft mit 5 %, 50 % und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit bei 23 °C eingesetzt.

Tab. 9: Versuchsparmeter der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche

Normalkraft:	F = 2 N bis 50 N	Versuchsdauer:	100.000 Zyklen
Frequenz:	f = 20 Hz	Atmosphäre:	Luft, Argon
Hub:	s = 1,5 mm	rel. Luftfeuchtigkeit:	5 % bis 85 %
Probentemperatur:	T = 30 °C bis 400 °C	Kugel:	100Cr6, Si3N4

Als Zwischenmedien wurden neben Luft die folgenden Flüssigkeiten verwendet, Tab. 10. Dazu zählten deionisiertes (vollentsalztes) Wasser (Deionat) als Vertreter für ein wässriges Medium mit geringer Korrosivität, künstliches Meerwasser nach DIN 50905, das auch für Korrosionsversuche eingesetzt wurde, mit mittlerer Korrosivität und konzentrierte Natriumchlorid-Lösung als sehr korrosives wässriges Medium mit gegenüber den beiden anderen wässrigen Medien erhöhter dynamischer Viskosität. Dieselprüfkraftstoff wurde gewählt, da er ein gängiger Kohlenwasserstoff mit geringer dynamischer Viskosität ist, der z.B. als Medium in Diesel-Einspritz-Pumpen vorkommt, für die eine Reibmindernde Beschichtung ebenfalls relevant sein könnte.

Tab. 10: Zwischenmedien für die SRV-Versuche

Medium	dynamische Viskosität bei 40 °C
Dieselprüfkraftstoff	3,9 mPas
konzentrierte NaCl-Lösung	1,4 mPas
künstliches Meerwasser	0,9 mPas
Deionisiertes Wasser	0,8 mPas

#### 4.2.3 Hertzsche Pressung

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben erschwert die nicht homogene Zusammensetzung der Schichten, infolge Gradierung und Multilayer-Struktur, die Berechnung der hertzschen Pressung und damit auch der Tiefenlage des Vergleichsspannungsmaximums. Eine grobe Abschätzung für die im Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch verwendeten Versuchsparmeter liefert die Berechnung unter Verwendung des E-Modul einer gradierten Zirkoniumkar-

bidschicht bestimmt mit einer Nanoindentermessung, Tab. 9. Es ergeben sich hertzsche Pressungen zwischen 500 MPa und 1700 MPa in einer Tiefe zwischen 195  $\mu\text{m}$  und 600  $\mu\text{m}$ . Die Tiefenlage des Vergleichsspannungsmaximums ist demzufolge weit außerhalb der Schichtdicke. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese Zahlen nur für einen Kontakt ohne Bewegung der Körper gegeneinander gültig sind. Durch die Reibbewegung ist der Spannungszustand im Kontaktpunkt Kugel-Ebene wesentlich komplexer und die Berechnung ist nur noch mittels numerischer Simulation möglich,

Tab. 11: Hertzsche Pressung: Gradierte Zirkoniumkarbidschicht und Siliziumnitrid-Kugel

Ausgangsdaten			Kraft F	Hertzsche Pressung $p_{\text{max}}$	Tiefenlage des Vergleichsspannungsmaximums
E-Modul Siliziumnitrid	295 GPa		2 N	552 MPa	195 $\mu\text{m}$
E-Modul gradiertes Zirkoniumkarbid	140 GPa		5 N	750 MPa	265 $\mu\text{m}$
Mittlerer E-Modul	190 GPa		10 N	944 MPa	334 $\mu\text{m}$
Kugel-Durchmesser	10 mm		20 N	1190 MPa	421 $\mu\text{m}$
Querkontraktionszahl $\nu$	0,3		50 N	1615 MPa	571 $\mu\text{m}$

#### 4.2.4 Auswertung der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche

Die Auswertung der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche (SRV-Versuche) besteht in der Beurteilung des Reibwertverlaufs über der Zyklenzahl und in der Begutachtung der Verschleißspur auf der Probe. Darüber hinaus können verschiedene Kennwerte ermittelt werden, die Reibung und Verschleiß während des Versuchs charakterisieren. Zum einen der mittlere Reibwert im stationären Bereich, zum anderen der nach dem Versuch ermittelte volumetrische Verschleiß an Probe und Kugel. Außerdem kann analysiert werden, ob die Schicht bis zum Ende des Versuchs bis zum Grundwerkstoff abgetragen bzw. durchgerieben wurde. Desweiteren kann falls möglich dem Reibwertverlauf die Zyklenzahl bis zum Versagen der Schicht und die Zyklenzahl während der ein stationärer Reibwert vorlag entnommen werden. Darüber hinaus werden Profilschriebe der Verschleißspuren angefertigt und diese rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Anfertigung metallografischer Schliffe der Verschleißspuren hat sich dagegen als nicht zweckmäßig erwiesen, da die Verschleißspuren meist eine sehr geringe Tiefe besitzen und die Auswertung von Lichtmikroskop- oder Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Schliffen keine zusätzlichen Informationen erbrachten. Die einzelnen Kennwerte werden im folgenden erläutert. Dabei werden u.a. Abkürzungen und Begriffe aus den 1997 wegen fehlender turnusmäßiger Überarbeitung zurückgezogenen Normen DIN 50320 und DIN 50321 verwendet.

##### 4.2.4.1 Reibwertverlauf

Der Reibwert hat für Proben, die mit einer reibungsmindernden Schicht versehen sind, typischerweise den folgenden Verlauf über der Zyklenzahl, Abb. 49. Nach kurzem Einlaufverhalten mit abnehmendem Reibwert, z.B. aufgrund der Einebnung von Rauigkeitsspit-

zen, erreicht der Reibwert einen **stationären Bereich**, in dem die Schicht intakt ist, ihre reibmindernde Wirkung entfaltet und nur geringe Änderungen des Reibwerts auftreten. Um einen Kennwert für die Charakterisierung des Reibungsverhaltens zu erhalten, der allein die Schicht im Kontakt mit dem Gegenkörper (Kugel) berücksichtigt, wird der **mittlere Reibwert** im stationären Bereich bestimmt, indem der arithmetische Mittelwert über die Messwerte in diesem Bereich gebildet wird. Eine Aussage über die Stabilität des Reibungsverhaltens erlaubt die **Zyklenzahl stationären Reibwerts**, welche die Anzahl der Zyklen im stationären Bereichs angibt.

Kommt es zur Beschädigung der Schicht, z.B. durch das Herausbrechen von Verschleißpartikeln (Schichtmaterial), kann sich dies in Form von Spitzen im Reibwertverlauf äußern. Führt die weitere Beanspruchung im Verlauf des Versuchs zu großflächiger Delamination oder zum Durchreiben der Schicht, die einen Kontakt der Kugel zum Grundwerkstoff zur Folge hat, äußert sich dies in einem dauerhaften Anstieg des Reibwerts. Dieser Punkt kann als Versagen der Schicht bezeichnet werden, Abb. 49. Die bis zu diesem Zeitpunkt ertragene Zyklenzahl ist die „**Zyklenzahl bis zum Versagen**“.

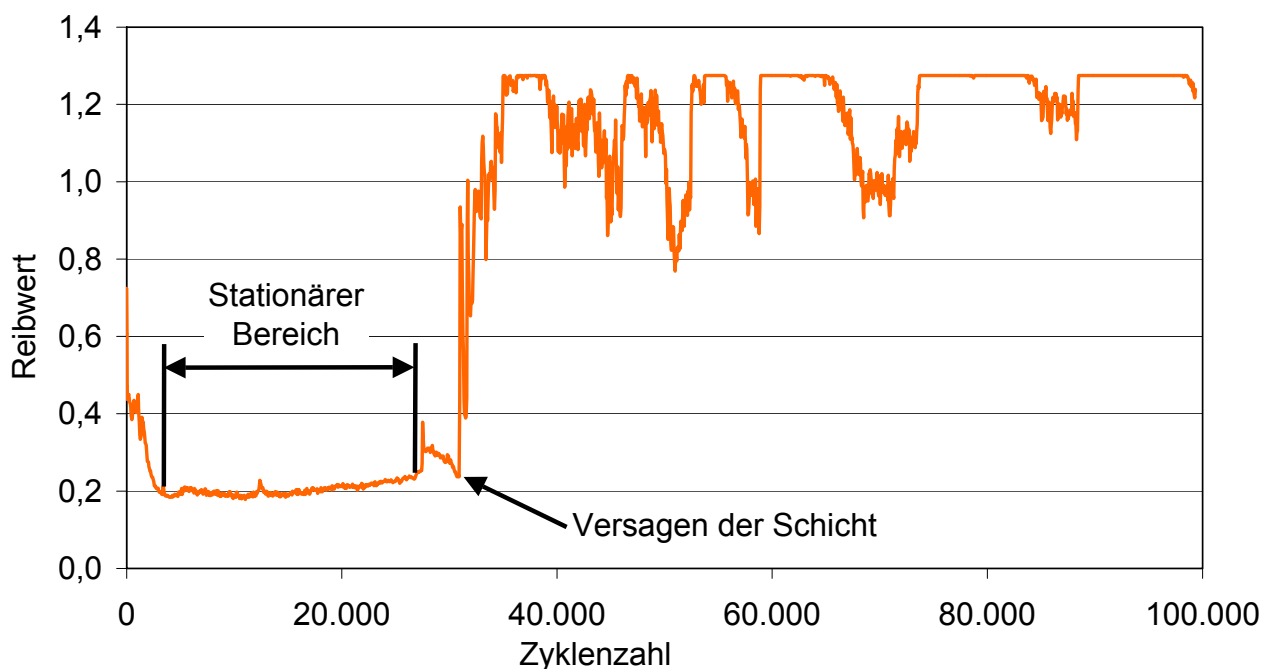


Abb. 49: Beispiel eines typischen Reibwertverlauf für eine reibungsmindernde Schicht

#### 4.2.4.2 Profilschriebe

Eine Möglichkeit zur Visualisierung des aufgetretenen Verschleißes an der Probe ist die Anfertigung eines 3D-Profilschriebs mittels Tastschnittverfahren. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche der Probe linienförmig von einer Diamantnadel abgetastet. Die Auslenkung der Nadel senkrecht zur Oberfläche wird aufgezeichnet und über dem zurückgelegten Tastweg aufgetragen dargestellt. Durch die Wahl eines in Y-Richtung wesentlich größeren Maßstabs als in X-Richtung ist die Kontur der Verschleißspur eines Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchs auf der Probe deutlich zu erkennen, Abb. 50. Zur Beurteilung

des Materialabtrags an der Kugel wird die ideale Kugelkontur (ohne Materialabtrag) ebenfalls dargestellt. Die Differenz zwischen Spur-Profil und Kugelkontur ist der Materialabtrag an der Kugel.

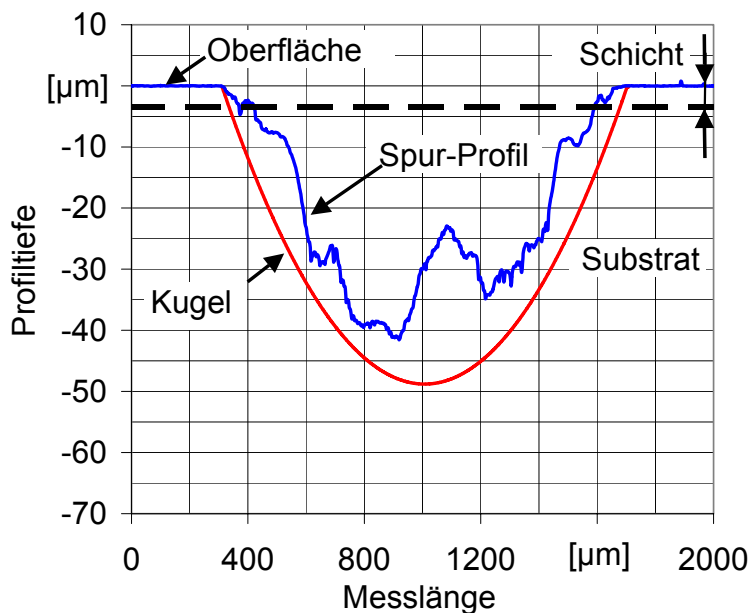


Abb. 50: Beispiel für einen Profilschrieb in der Mitte einer Verschleißspur mit Kugelkontur

Werden mehrerer solcher Profilschriebe senkrecht zur Verschleißspur zu einander versetzt also nebeneinander aufgezeichnet, kann daraus ein dreidimensionales Abbild der Verschleißspur erstellt werden, Abb. 51.

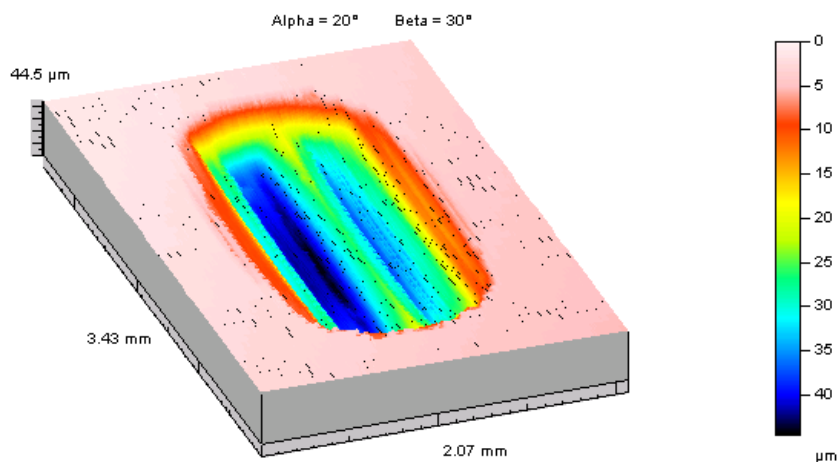


Abb. 51: Dreidimensionaler Profilschrieb einer Verschleißspur zusammengesetzt aus 100 einzelnen Profilschrieben

Dieser 3D-Profilschrieb kann zur Beurteilung der Verschleißspurtiefe und -geometrie herangezogen werden und ist die Basis zur Berechnung des volumetrischen Verschleißes an der Probe.



#### 4.2.4.3 Volumetrischer Verschleiß

Der volumetrische Verschleiß ist die Summe des volumenmäßigen Materialabtrags an Probe und Kugel, Gl. 4.2.4-1.

$$W_{V,ges} = W_{V,Kugel} + W_{V,Probe} \quad \text{Gl. 4.2.4-1}$$

An der Kugel wird dazu die Abplattung infolge des Materialabtrags mittels Lichtmikroskop ausgemessen. Dabei ist  $d_p$  die Größe der Abplattung in Bewegungsrichtung der Kugel und  $d_q$  die Größe quer dazu, Abb. 52.

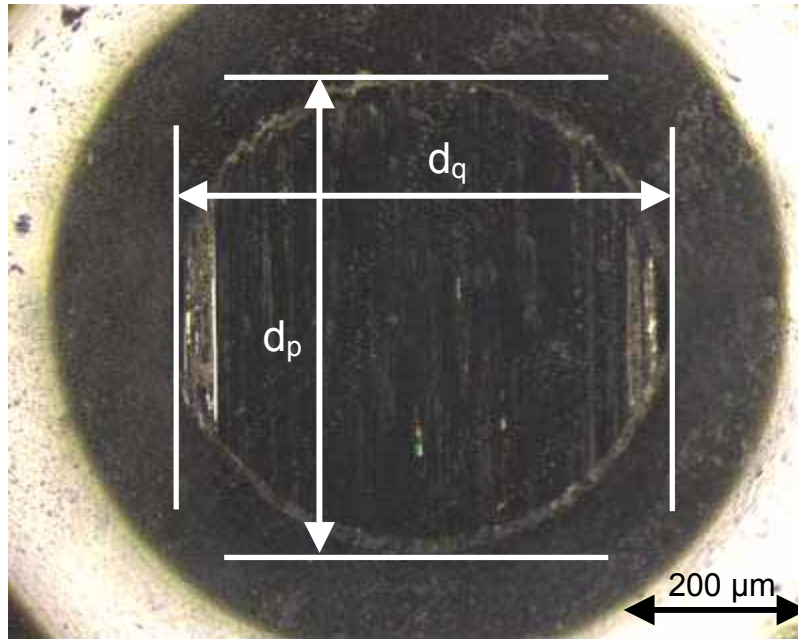


Abb. 52: Kugel mit Abplattung nach einem SRV-Versuch (weißer Ring = Lichtreflexion)

Aus beiden Größen kann näherungsweise der Materialabtrag an der Kugel  $W_{V,Kugel}$  berechnet werden, Gl. 4.2.4-2, Tab. 12.

$$W_{V,Kugel} = \frac{\pi * d_p^2 * d_q^2}{R * 64} \quad \text{Gl. 4.2.4-2}$$

Zur Bestimmung des Verschleißes an der Probe (Verschleißspur) wird zunächst ein 3D-Profilanschrieb der Verschleißspur angefertigt, Abb. 51. Der in der Mitte der Verschleißspur liegende Einzel-Profilanschrieb wird ausgewählt und dient als Basis für die Berechnung des volumenmäßigen Materialabtrags an der Probe. Dazu wird in X-Richtung integriert und die Querschnittsfläche der Verschleißspur bestimmt (Fläche zwischen Verschleißspur-Profil und Nulllinie). Die berechnete Fläche wird als **planimetrischer Verschleiß**  $W_q$  bezeichnet und ist die Basis für die Extrapolation des gesamten Materialabtrags in der Verschleißspur, Abb. 53. Dieser wird unter Berücksichtigung der Daten der Kugelabplattung berechnet und als  $W_{V,Probe}$  bezeichnet, Gl. 4.2.4-3 und Gl. 4.2.4-4, Tab. 12.

$$W_{V,Probe} = \frac{\pi * d_p^2 * d_q^2}{(R - R') * 64} + \Delta x * W_q \quad \text{Gl. 4.2.4-3}$$

$$R' = \frac{d_q}{12 * W_q} \quad \text{Gl. 4.2.4-4}$$

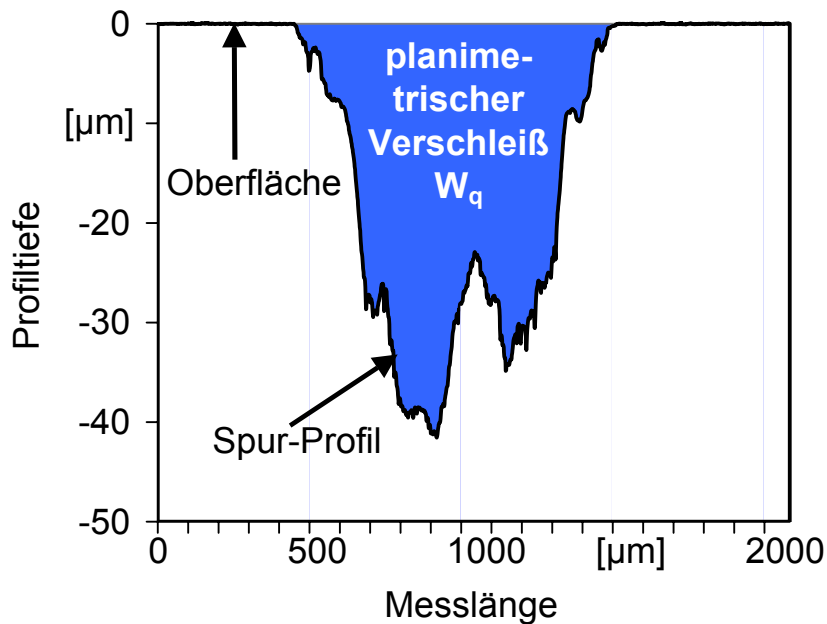


Abb. 53: Planimetrischer Verschleiß im Profilschrieb aus der Mitte einer Verschleißspur

Tab. 12: Formelzeichen der Verschleißformeln

$W_{V,Kugel}$	volumetrischer Verschleiß an der Kugel
$W_{V,Probe}$	volumetrischer Verschleiß an der Probe
$W_{V,ges}$	volumetrischer Gesamtverschleiß
$d_p$	Durchmesser der Verschleißspur an der Kugel längs zur Gleitrichtung
$d_q$	Durchmesser der Verschleißspur an der Kugel quer zur Gleitrichtung
$R$	Radius der Kugel
$R'$	Kugellersatzradius entspricht in etwa dem Kugelradius mit Abplattung
$\Delta x$	Schwingweite (Hub) der Bewegung
$W_q$	planimetrischer Verschleiß (Probenverschleiß im Spurprofil)
$k$	Verschleißkoeffizient
$F_N$	Normalkraft
$n$	Anzahl Schwingungen



#### 4.2.4.4 Verschleißkoeffizient

Um den Verschleiß von Versuchen mit unterschiedlichen Lasten und Zyklenzahlen miteinander vergleichen zu können ist es sinnvoll eine bezogene Verschleißgröße zu verwenden. Dies ist der Verschleißkoeffizient, der den auf die Last ( $F_N$ ) und den zurückgelegten Weg ( $2 \cdot n \cdot \Delta x$ ) bezogenen volumetrischen Verschleiß darstellt, Gl. 4.2.4-5.

$$k = \frac{W_{V,ges}}{2 \cdot \Delta x \cdot n \cdot F_N} \quad \text{Gl. 4.2.4-5}$$

### 4.3 Erosionskorrosionsversuche

Sowohl Korrosion als auch Verschleiß sind Systemeigenschaften. Das bedeutet sie hängen immer von einer Vielzahl von Einflüssen, wie z.B. Medium, Temperatur und Werkstoff ab, und die ermittelten Versuchsergebnisse sind nur für genau diese Bedingungen spezifisch. Schon kleine Änderungen in den Umgebungsbedingungen, wie die Zugabe von Chloridionen zu einem Korrosionselektrolyten oder die Änderung der Luftfeuchtigkeit bei einem Verschleißversuch, können die Versuchsergebnisse maßgeblich beeinflussen. Eine Folge der Systemeigenschaft ist, dass eine Superposition der Ergebnisse von separaten Verschleiß- und Korrosionsversuchen, wie z.B. die Summierung von Massenabträgen aus solchen Versuchen, nicht möglich ist. Das bedeutet ein Versuch mit gleichzeitiger Einwirkung von Korrosion und Verschleiß, wie z.B. bei Erosionskorrosion (Kapitel 2.4), würde bei sonst gleichen Bedingungen einen anderen Massenabtrag ergeben. Dies wird auch als synergetischer Effekt bezeichnet. Dies ist eine gegenseitige Beeinflussung beider Beanspruchungen, die zu einer Verstärkung oder zu einer Verringerung der Gesamtschädigung führt [58, 59].

#### 4.3.1 Erosions-Korrosions-Versuchsstand

Da die gradierten Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten hinsichtlich einer Anwendung in mediumsberührten Bereichen von Pumpen untersucht werden sollten, war die Entwicklung einer Versuchsvorrichtung, die anwendungsnah eine gleichzeitige Beanspruchung mit Erosion und Korrosion nachstellt und den synergetischen Effekt berücksichtigt, sinnvoll. Diese im folgenden als **Pumpendemonstrator** bezeichnete Versuchsvorrichtung sollte eine **vergleichende Untersuchung** beschichteter Standardrundproben ( $\varnothing 24$  mm, Höhe 8 mm) unter Erosionskorrosion ermöglichen. Für elektrochemische Untersuchungen sollte eine elektrische Kontaktierung der Proben ohne leitende Verbindung zu anderen Teilen der Versuchsvorrichtung vorgesehen werden.

Standardrundproben sind einseitig poliert, um einen definierten Oberflächenzustand zu schaffen, und nur auf dieser einen Seite beschichtet. Da der Grundwerkstoff (42CrMo4) elektrochemisch unedel ist und leicht korrodiert, darf dieser in unbeschichteten Bereichen nicht in Kontakt mit dem Versuchsmedium kommen. Dies würde sonst die Versuchser-

gebnisse verfälschen, da z.B. eine Korrosion vom unbeschichteten Rand aus unter der Schicht stattfinden würde. Deshalb war eine Abdichtung der Rundproben auf der beschichteten Fläche nötig und wurde bei der Entwicklung des Pumpendemonstrator berücksichtigt.

Die ausgeführte Konstruktion besteht aus einem keramischen Pumpenlaufrad aus sehr verschleißbeständigem Siliziumkarbid, das mit variabler Drehzahl angetrieben wird (Antriebsleistung 1,1 kW) und in einem Versuchsbehälter rotiert, in dessen Wand bis zu vier Proben montiert werden können, Abb. 54. Als Versuchsbehälter kommen ein Glasbehälter und ein innen mit Viton ausgekleideter Edelstahlbehälter, der zusätzlich mit Außenstrom kathodisch geschützt wird, zum Einsatz. Der Versuchsbehälter sitzt in einem Kühlmantel und wird von außen mit Wasser gekühlt, das von einem Magnetrührer bewegt wird und die durch den Antrieb eingebrachte Energie an ein externes Kühlmedium abführt. Die Temperatur wird von einem industriellen Temperaturregler geregelt. Die Antriebsdrehzahl kann über einen Frequenzumrichter zwischen 200 und 2800 min<sup>-1</sup> eingestellt werden. Als Sicherheitsvorkehrungen wurden eine Vibrationsüberwachung des Antriebs, eine Temperatur- und Füllstandsüberwachung des Mediums im Versuchsbehälter, eine Drucküberwachung des externen Kühlmediums sowie ein Überlaufschutz gegen Leckage eingebaut.

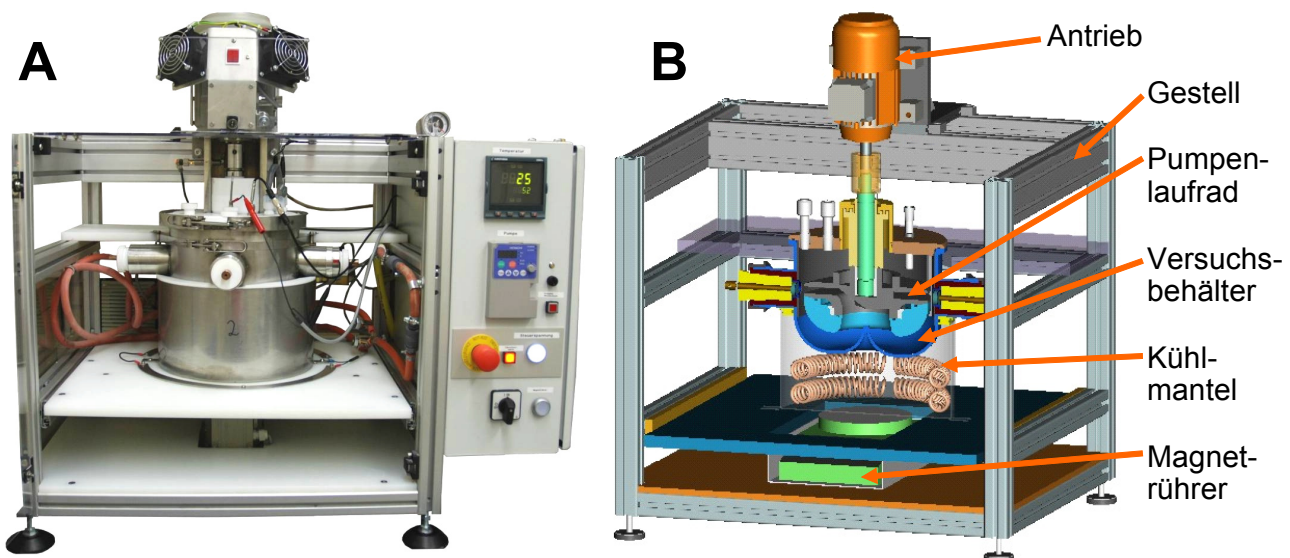


Abb. 54: Pumpendemonstrator mit Gestellhöhe 600 mm, -breite 600 mm, -tiefe 500 mm: Ausgeführte Konstruktion (A), Kommentiertes CAD-Modell (B)

Die Proben sind aufgrund der Abdichtung auf der beschichteten Probenfläche leicht zurückversetzt auf Höhe des Laufradaustritts mit einem Abstand von etwa 5 mm zu diesem in der Behälterwand montiert, Abb. 55. Sie werden von hinten über einen Kupferdorn eingespannt und elektrisch kontaktiert. Im Deckel kann eine Bezugselektrode für elektrochemische Messungen montiert werden. Das Pumpenlaufrad, an dem zur Strömungsführung unten ein Konturkörper montiert wurde, saugt in der Mitte des Behälters feststoffhaltiges Medium an und beschleunigt es nach außen in Richtung der Proben, Abb. 55. Von dort aus wird das Versuchsmedium wieder nach unten abgesaugt. Es ergibt sich in dieser

Ebene eine zirkuläre Strömung, zu deren Führung auch die Behälterinnenwand im unteren Bereich konturiert ausgeführt ist, Abb. 55. Aus der Drehung des Rotors folgt zusätzlich eine tangential Komponente des Versuchsmediums im Behälter, Abb. 56. Insgesamt ergibt sich so ein schräg nach unten und nach außen gerichteter tangentialer Strömungsvektor der die Proben beanspruchenden Feststoffpartikel, Abb. 56.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben wurden PVD-beschichtete Werkstoffe schon verschiedentlich auf ihr Verhalten unter Erosion und Korrosion untersucht und Abhängigkeiten des Schädigungsmechanismus von Medium, Feststoff, Aufprallwinkel und Aufprallgeschwindigkeit festgestellt. Derart detaillierte Untersuchungen bestimmter Abhängigkeiten in speziell dafür ausgelegten Versuchsständen sind nicht Ziel der mit dem Pumpendemonstrator durchzuführenden Versuche. Denn bei diesen geht es um die **vergleichende Untersuchung** von unterschiedlichen Beschichtungen unter möglichst **anwendungsnahen Bedingungen**. Dies wird zum einen dadurch erreicht, dass immer vier Proben gleichzeitig einen Versuch durchlaufen, so dass sie auf jeden Fall gleich beansprucht werden. Dabei können die Strömungsbedingungen durch die Wahl gleicher Versuchsparameter, wie Drehzahl, Temperatur, Feststoffgehalt etc., immer wieder gleich eingestellt und so Versuche reproduzierbar durchgeführt werden. Zum anderen stellt die Verwendung eines originalen Pumpenlaufrads in Verbindung mit der Behältergeometrie die realen Strömungsbedingungen, wie sie z.B. in einer Kreiselpumpe vorliegen, gut nach.

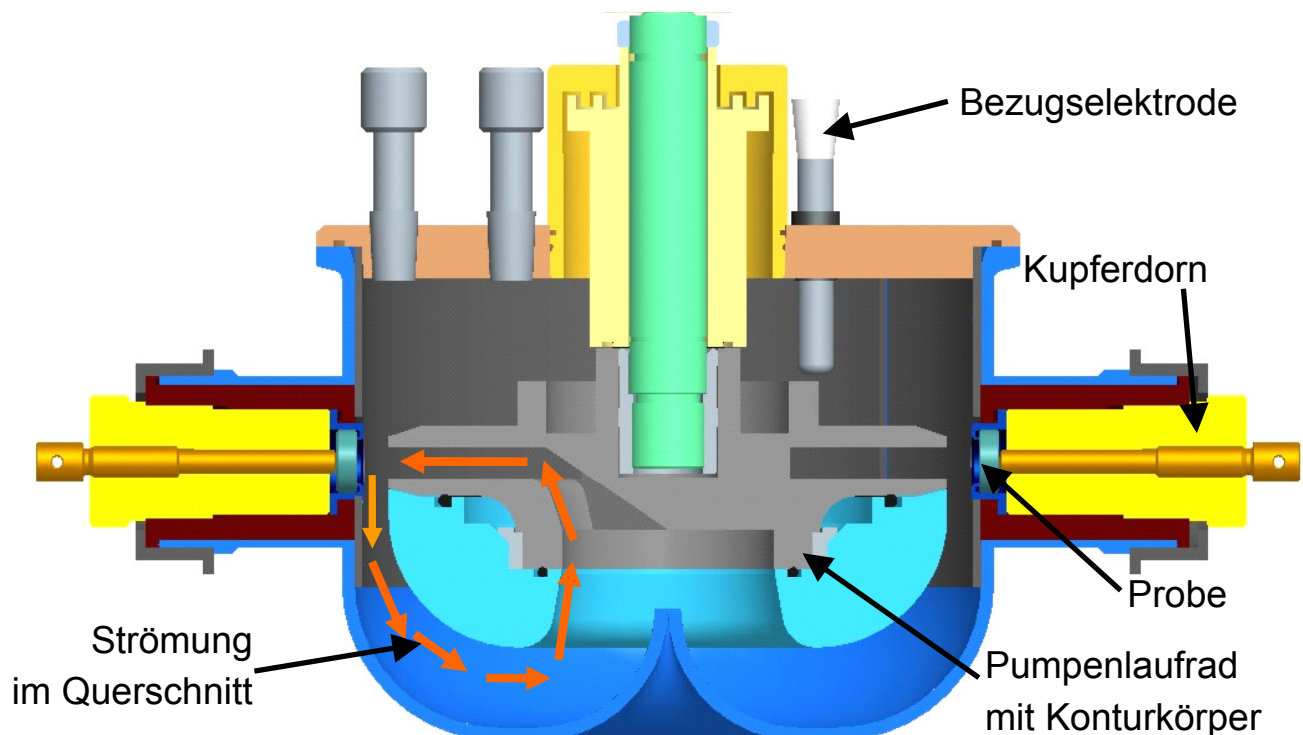


Abb. 55: Versuchsstand zur Darstellung einer feststoffbeladenen Strömung (Pumpendemonstrator), Bild A: Gesamt, Bild B: Versuchsbehälter

Auch wenn der genaue Aufprallwinkel der Feststoffpartikel auf der Probenoberfläche und deren Geschwindigkeit aufgrund der Komplexität der Strömungsverhältnisse nicht genau

bestimmt werden kann, so ist doch eine qualitative Aussage dazu möglich, wie sich die Änderung gewisser Versuchsparameter auf die Beanspruchung auswirkt. Eine Verringerung der Antriebsdrehzahl bewirkt z.B. eine geringere Geschwindigkeit der auftreffenden Partikel und einen veränderten Aufprallwinkel.

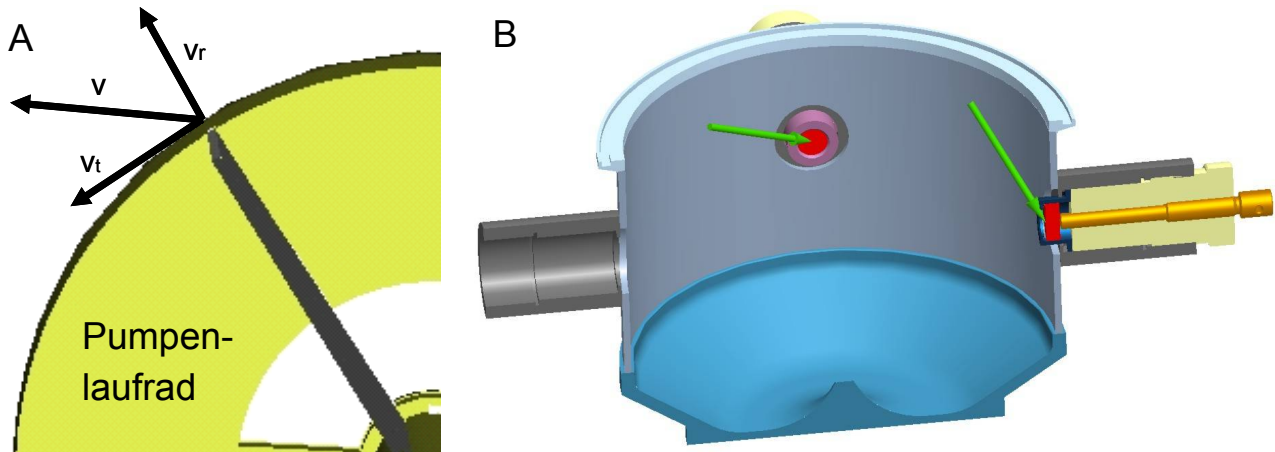


Abb. 56: Strömungsvektor in der Draufsicht:  $V_r$  = Radialgeschw.,  $V_t$  = Tangentialgeschw.,  $V$  = resultierende Geschwindigkeit (A), Strömungsvektor in der 3D-Ansicht (B)

#### 4.3.2 Versuchsparameter

Obwohl die Beanspruchung im Pumpendemonstrator möglichst anwendungsnah erfolgen soll, müssen doch verschärfte Versuchsbedingungen geschaffen werden, damit die Versuchszeiten nicht zu lang werden. Dies geschieht zum einen durch die Verwendung von künstlichem Meerwasser nach DIN 50905, das für den untersuchten Grundwerkstoff (42CrMo4) relativ korrosiv ist, als Versuchsmedium. Zum anderen stellt für spröde Hartstoffbeschichtungen, wie z.B. PVD-Schichten, ein steiler Aufprallwinkel (maximal  $90^\circ$ ) mit großer Partikelenergie (Partikelgeschwindigkeit) eine kritische Beanspruchung dar [62]. Daher wurden die Proben möglichst nah am Laufradaustritt montiert (Abstand 5 mm) und möglichst harte und schwere Feststoff-Partikel, Edelmetall (Aluminiumoxid) mit einer mittleren Korngröße von 1,23 mm (Körnung F16), verwendet. Eine höhere Temperatur des Versuchsmediums hat vor allem auf die Korrosion eine beschleunigende Wirkung, so dass statt der für Polarisationsversuche üblichen  $30^\circ\text{C}$  eine Versuchstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  gewählt wurde.

#### 4.3.3 Auswertung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Auswertung von Erosionskorrosionsversuchen. So kann durch wiegen der Proben vor und nach dem Versuch der Massenabtrag gravimetrisch bestimmt werden. Dies bietet sich vor allem bei unbeschichteten Werkstoffen an, da hier durch längere Versuchszeiten ein Massenabtrag erzeugt werden kann, der für eine gravimetrische Bestimmung ausreichend groß ist. Die Masse der hier untersuchten sehr dünnen PVD-Schichten ist jedoch kleiner als 25 mg, dies sind bei maximal  $10\ \mu\text{m}$  Schichtdicke 0,8 % der Probenmasse, so dass bei nur geringfügiger Schädigung der Schicht der

Massenabtrag im Mikrogrammbereich liegt. Dessen Bestimmung wäre damit aufgrund der Messungenauigkeit der Waage von  $\pm 0,2$  mg sehr ungenau, so dass von dieser Methode für die hier vorgenommenen Untersuchungen Abstand genommen wurde. Eine zu große Schädigung der Schicht, die über die Versuchszeit einstellbar ist, wäre auch für eine Analyse des Schädigungsmechanismus nicht sinnvoll.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Abtrags ist die Anfertigung eines 3D-Profileschriebs der Oberfläche. Bei nur lokaler Schädigung der Schicht und nur bei ansonsten unbeschädigter Oberfläche kann mit dieser als Referenz durch integrieren des Tiefenprofils der Volumenabtrag bestimmt werden. Auf das Ergebnis dieser Berechnung des Schichtverschleiß hätte jedoch die Schichtdicke einen deutlichen Einfluss, so dass für den Vergleich von PVD-Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke, wie im vorliegenden Fall, diese Methode nur bedingt anwendbar ist.

Aus diesen Gründen wurde auf eine Bestimmung des Massen- bzw. Volumenabtrags verzichtet. Stattdessen wurden die Proben nach den Versuchen im Pumpendemonstrator mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop genau untersucht und eine Analyse des Schädigungsmechanismus wie auch eine Beurteilung des Umfangs der Schädigung vorgenommen.

#### **4.4 Metallographie**

Bei der Präparation eines metallografischen Schliffes wird die zu untersuchende Probe getrennt und in eine organische Einbettmasse eingebettet. Dann wird die Schnittfläche poliert. Zum sichtbar Machen des Gefüges, kann die polierte Fläche zusätzlich noch geätzt werden. Die Begutachtung des Schliffes im Lichtmikroskop erlaubt die Analyse des Grundwerkstoffgefüges auf Art, Struktur und Verunreinigungen. Auch sehr dünne PVD-Schichten mit wenigen Mikrometern Dicke sind bei 1000facher Vergrößerung eines Schliffes im Lichtmikroskop zu sehen. Für eine genauere Untersuchung solcher Schichten sind jedoch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Schliffes geeigneter. So können beispielsweise beschichtete Proben nach Korrosionsversuchen metallografisch präpariert und im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden, um die Ursachen für Korrosionsstellen in der Schicht zu ermitteln.

#### **4.5 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen**

Das Rasterelektronenmikroskop beruht auf dem Beschuss des zu untersuchenden Gegenstands mit einem Elektronenstrahl, der die Oberfläche Punkt für Punkt (nach einem Raster) abtastet. Das ganze geschieht im Vakuum. Die zurückgestreuten Elektronen werden von einem Detektor aufgefangen und in ein Bild umgerechnet. Der Vorteil solcher Bilder ist eine große Tiefenschärfe und die wesentlich höhere Auflösung gegenüber einem Lichtmikroskop, die durch die sehr viel geringere Wellenlänge des Elektronenstrahls bedingt ist.

Werden durch den hochenergetischen Elektronenstrahl Elektronen aus der inneren Hülle eines Atoms herausgeschlagen nehmen Elektronen aus höheren Energieniveaus deren Plätze ein und emittieren dabei Röntgenquanten. Wird diese Röntgenstrahlung aufgefangen und spektral analysiert ergeben sich für jedes chemische Element ganz spezifische Energiespektren. So können auf den untersuchten Gegenständen im kleinsten Maßstab (etwa Größe des Brennpunkts des Elektronenstrahls) verschiedene Elemente, jedoch keine chemischen Verbindungen, identifiziert werden. Dieses Verfahren wird als energie-dispersive Elementanalyse (EDX-Analyse) bezeichnet.

## 5 Korrosionsversuche

### 5.1 Polarisationsversuche

Die im folgenden vorgestellten Polarisationsversuche bestehen aus der Messung des freien Korrosionspotenzials und der Aufnahme einer Stromdichte-Potenzialkurve, welche das zuvor gemessene freie Korrosionspotenzial als Ausgangspunkt hat. Das Korrosionsmedium für die Versuche war künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C. Zur genaueren Analyse der Korrosionsvorgänge wurden metallografische Schliffe und die Oberflächen der Korrosionsproben mit Rasterelektronen- und Lichtmikroskop untersucht. Als Referenz sind in den folgenden Stromdichte-Potenzialkurven-Diagrammen stets der unbeschichtete Vergütungsstahl 42CrMo4 (sehr geringe Korrosionsbeständigkeit) und der hochlegierte Austenit 1.4529 (sehr hohe Korrosionsbeständigkeit) dargestellt.

#### 5.1.1 Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht

Der hier untersuchte Werkstoffverbund aus einer gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit ca. 4,3 µm Schichtdicke und Vergütungsstahl 42CrMo4 wurde, wie oben angesprochen, auf der älteren aber sehr gut erprobten PVD-Versuchsanlage PVT500 hergestellt. Sie war der Ausgangspunkt für die Entwicklung der weiteren untersuchten Schichten, die auf der neuen industriellen Anlage CC800 hergestellt wurden. Im folgenden werden die Ergebnisse der Polarisationsversuche mit diesem Werkstoffverbund im Vergleich zu reinem Zirkonium (Targetmaterial) und einer auf Glas abgeschiedenen Schicht dargestellt.

##### 5.1.1.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Beim Polarisationsversuch ergaben sich für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht auf vergütetem 42CrMo4 mit Versuchsbeginn sehr hohe Stromdichten. Der Kurvenverlauf ist im vorderen Bereich parallel zur Kurve des unbeschichteten Grundwerkstoffs jedoch mit geringeren Stromdichten, Kurven a und b, Abb. 57. Nach dem Versuch waren größere Bereiche mit abgeplatzter Schicht und Korrosion festzustellen, kleines Bild in Abb. 57. Im Bereich hoher Potenziale, ab ca. 800 mV<sub>H</sub>, ist der Kurvenverlauf mit dem von einem Versuch mit reinem Zirkonium (Targetmaterial für die PVD-Beschichtung, Kurve c) nahezu deckungsgleich. Dieses korrodiert ab etwa 500 mV<sub>H</sub> mit hohen Stromdichten infolge von Lochkorrosion. Die gradierte Zirkoniumkarbidschicht auf Glas abgeschieden, das elektrochemisch inert ist, wies bis 1200 mV<sub>H</sub> nur äußerst geringe Stromdichten auf, Kurve e, Abb. 57. Nach dem Versuch war auf der Probe aufgrund der schlechten Haftung auf Glas eine teilweise Schichtablösung aber keine Korrosion der Schicht selbst feststellbar. Die Stromdichte-Potenzial-Kurve des 1.4529 liegt um eine Größenordnung höher als die der Schicht auf Glas. Sie ist aber immer noch deutlich unter der für die Passivität von Stählen definierten Grenze von 10 µA/cm<sup>2</sup>. Die Kurve des reinen Zirkonium verläuft bis zum Einsetzen von bis zum einsetzen von Lochkorrosion bei etwa 500 mV<sub>H</sub> nahezu hori-



zontal mit geringen Stromdichten um  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Auch beim Zirkonium kann bis dahin von passivem Verhalten gesprochen werden. Infolge starker Lochkorrosion steigt die Stromdichte dann sehr steil an.

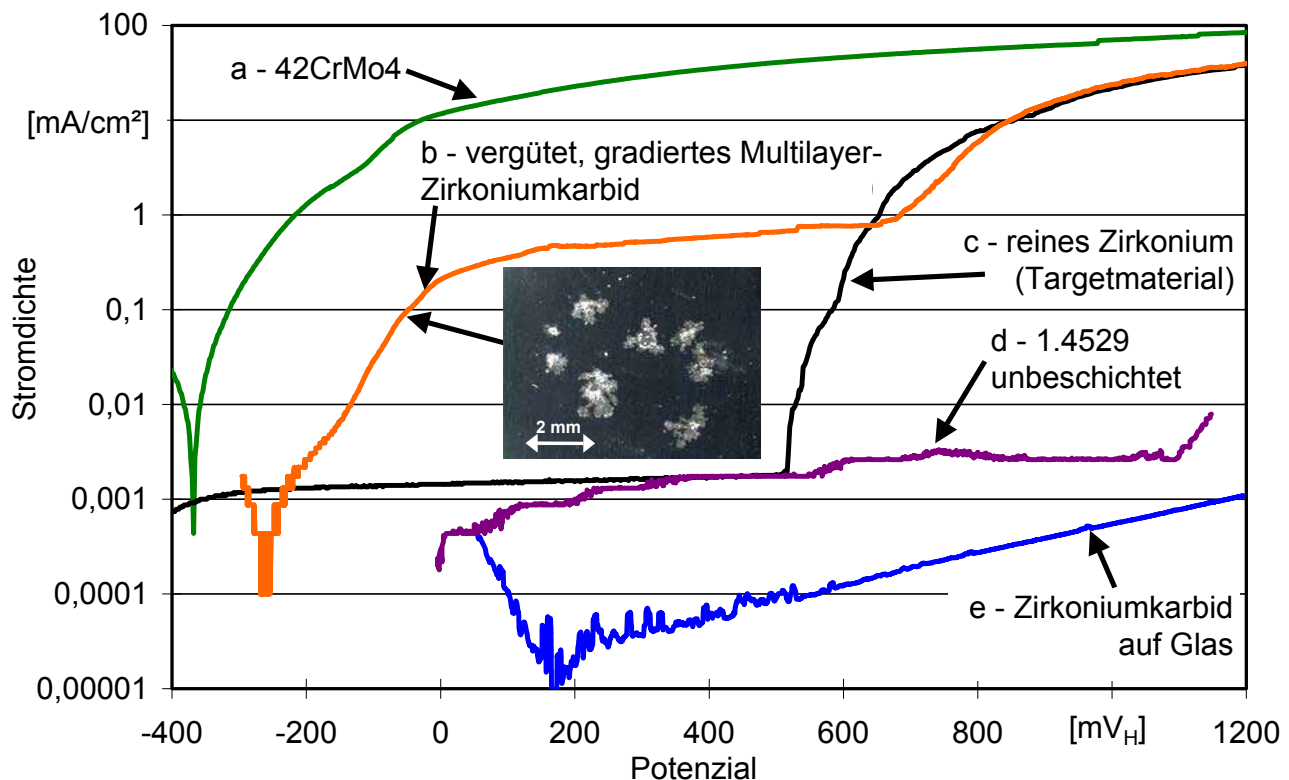


Abb. 57: Stromdichte-Potenzial-Kurven gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbids auf vergütetem 42CrMo4 (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei  $30^\circ\text{C}$ )

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von metallografischen Schliffen der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht auf vergütetem Grundwerkstoff offenbaren Schichtfehler und \*lokale Abplatzungen der oberen Lagen der Schicht, Abb. 58 und Abb. 59.

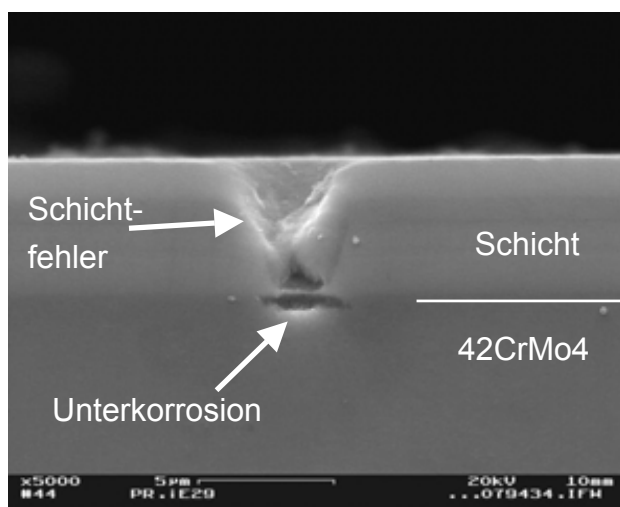


Abb. 58: Vergütet - ZrCg-Multilayer mit Schichtfehler

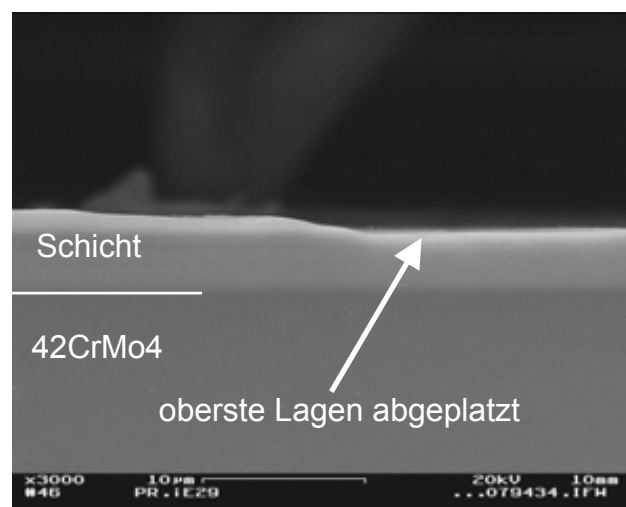


Abb. 59: Vergütet - ZrCg-Multilayer mit teilweiser Schichtabplatzung



Im ersten Fall ist eine Schädigung des Grundwerkstoffs unter dem Schichtfehler durch Unterkorrosion zu erkennen, Abb. 58. Mittels energiedispersiver Elementanalyse wird hier neben Eisen Sauerstoff gefunden, der Bestandteil von Korrosionsprodukten (Rost) ist. Das bedeutet, dass dieser Schichtfehler außerhalb der Schliffebene bis zum Grundwerkstoff durchging, so dass dieser korrodieren konnte. Im zweiten Fall ist die Schicht in der rechten Bildhälfte dünner, da hier die oberste Lage der Schicht abgeplatzt ist, Abb. 59.

#### **5.1.1.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche**

Die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht hat lokale Schichtfehler, die bis zum Grundwerkstoff gehen und als Ursache für die zahlreichen Korrosionsstellen angesehen werden können. Der bei höheren Potenzialen zu reinen Zirkonium nahezu deckungsgleiche Verlauf der Stromdichte-Potenzialkurve kann auf eine Delamination der Schicht von der Zirkoniumverbindungsschicht auf dem Grundwerkstoff zurückgeführt werden. Durch diese liegt zum Teil reines Zirkonium frei und korrodiert vergleichbar dem Zirkonium-Targetmaterial. Ursache dafür ist ein Kohäsionsproblem in der Schicht zwischen dem oberen Teil der Schicht und der Verbindungsschicht. Die Ursache dafür, konnte aufgrund unzureichender Informationen über den Beschichtungsprozess nicht ermittelt werden.

Eine Korrosion der Schicht selbst konnte nicht festgestellt werden. Dafür sprechen auch die sehr geringen Stromdichten, die im Versuch mit der auf Glas abgeschiedenen Schicht ermittelt wurden.

### **5.1.2 Gradierte Zirkoniumkarbidschichten und gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen**

Bei den hier vorgestellten Werkstoffverbunden handelte es sich um einfach gradierte Zirkoniumkarbidschichten und Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen auf plasmanitriertem und vergütetem Vergütungsstahl 42CrMo4, Zeile 2 bis 5, Tab. 2. Diese Schichten waren die ersten der hier untersuchten Schichten, die auf der neuen Anlage CC800 hergestellt wurden. Die Schwierigkeit bei der Übertragung eines Schichtsystems von einer Anlage auf eine andere ist, dass viele Prozessparameter geändert und an die neue Anlage angepasst werden müssen, um zum gleichen Ergebnis zu kommen.

#### **5.1.2.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche**

Im folgenden sind die Stromdichte-Potenzial-Kurven für die beiden oben genannten Schichten zusammengestellt. Der Kurvenverlauf lässt für die auf vergütetem Grundwerkstoff abgeschiedenen gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen einen starken Anstieg der Stromdichte zu Beginn des Versuchs erkennen, Kurve b, Abb. 60. Die Stromdichten waren dabei jedoch niedriger als für den unbeschichteten Grundwerkstoff 42CrMo4 obwohl der Kurvenverlauf parallel zum Grundwerkstoff ist, Kurve a, Abb. 60. Auch beginnt die Kurve des beschichteten 42CrMo4 bei einem edlerem Poten-

zial. Nach dem Versuch war eine große Anzahl an Korrosionsstellen auf der beschichteten Oberfläche festzustellen, Abb. 61.

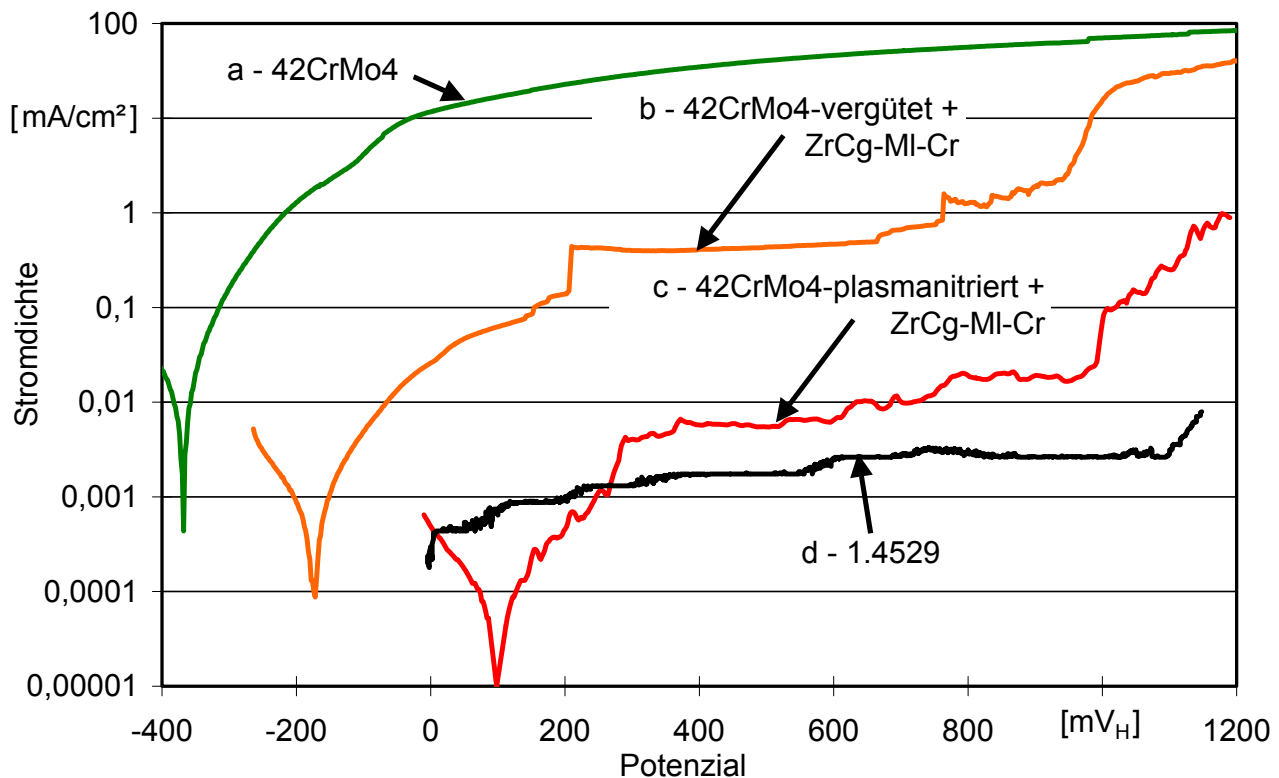


Abb. 60: Stromdichte-Potenzial-Kurven zum Einfluss der Plasmanitrierung auf das Korrosionsverhalten (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C)

Für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Chromzwischenlagen auf plasmanitriertem 42CrMo4 lagen die Stromdichten im gesamten Potenzialbereich deutlich niedriger und das freie Korrosionspotenzial war deutlich edler, Kurve c, Abb. 60. Nach dem Versuch war auch die Anzahl der Korrosionsstellen geringer, Abb. 61, Abb. 62. Beim Polarisationsversuch mit der gradierten Zirkoniumkarbidschicht auf plasmanitriertem Grundwerkstoff wurde ebenfalls eine geringe Fehlstellenzahl festgestellt, Abb. 63.



Abb. 61: Kurve b Abb. 60, vergütet + ZrCg-MI-Cr



Abb. 62: Kurve c Abb. 60, plasmanitriert + ZrCg-MI-Cr



Abb. 63: Kurve b Abb. 64, plasmanitriert + ZrCg

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Schicht mit den Ergebnissen der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen auf plasmanitriertem Grundwerkstoff ergibt, dass für letztere die Stromdichten über den gesamten Potenzialbereich geringer sind, Kurve b und Kurve c, Abb. 64. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen auf plasmanitriertem Grundwerkstoff lassen Fehlstellen in der Schicht erkennen. Diese Schichtfehler gehen in der gewählten Ebene des metallografischen Schliffs nicht komplett bis zum Grundwerkstoff durch, Abb. 65 und Abb. 66. Die nach dem Versuch sichtbaren Korrosionsstellen lassen jedoch den Schluss zu, dass dies an anderer Stelle der Fall war.

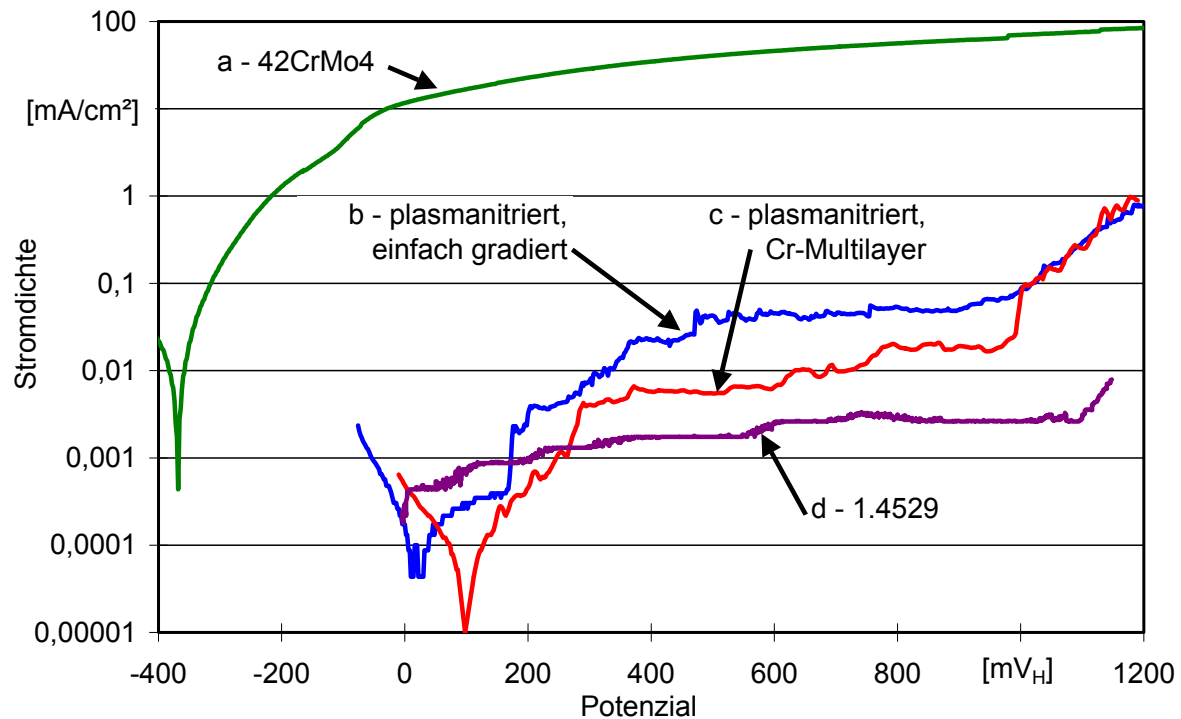


Abb. 64: Stromdichte-Potenzial-Kurven zum Einfluss der Multilayer-Struktur auf das Korrosionsverhalten in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C

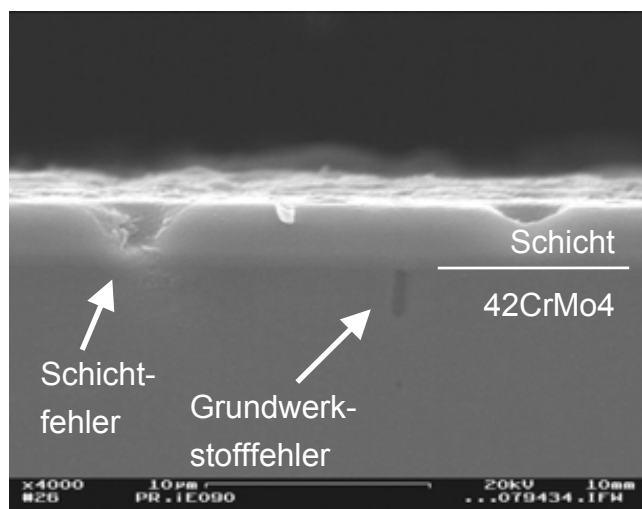


Abb. 65: Plasmanitriert ZrCg-MI-Cr

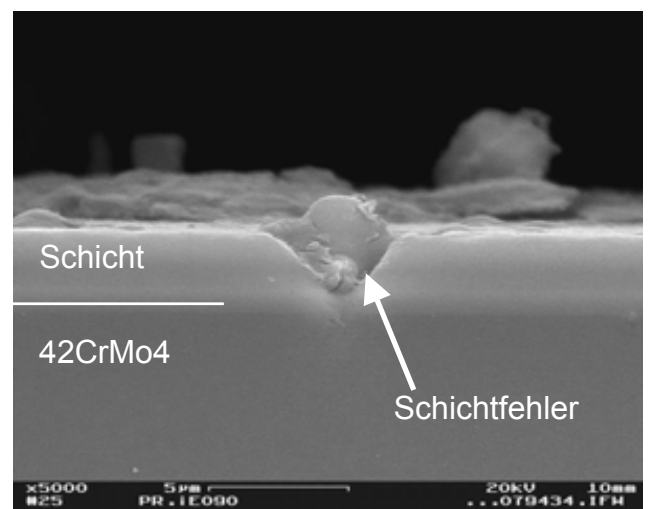


Abb. 66: Plasmanitriert ZrCg-MI-Cr

### 5.1.2.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche

Der Unterschied zwischen den beiden hier untersuchten Schichtsystemen war vor allem die Multilayerstruktur mit mehreren gradierten Einzelschichten bei der einen Schicht im Gegensatz zu einer einfachen Gradierung der gesamten Schicht bei der anderen Schicht. Die Schichtdicke war dagegen bei beiden sehr ähnlich. Außerdem wurden beide Schichtsysteme auf unterschiedlich vergütetem Grundwerkstoff aufgebracht. Dies war zum einen vergüteter zum anderen plasmanitrierter Vergütungsstahl 42CrMo4.

Aus den vorgestellten Ergebnissen kann für diese Schichten geschlossen werden, dass durch die Multilayerstruktur die Anzahl korrodierender Fehlstellen im Korrosionsversuch geringer wurde. Demzufolge war die Stromdichte für die Schicht mit Multilayerstruktur im gesamten Potenzialbereich geringer als bei den einfach gradierten Einlagenschichten des gleichen Typs. Dieser Effekt war vor allem auf plasmanitriertem Grundwerkstoff festzustellen.

Auf vergütetem Grundwerkstoff ergaben beide Schichtsysteme kein befriedigendes Korrosionsverhalten. Das bedeutet die Stromdichten waren sehr hoch und nach dem Versuch waren viele Fehlstellen feststellbar. Eine Ursache hierfür kann die bei den vergüteten Proben ermittelte schlechtere Haftung der Schicht gewesen sein, Zeile 4

Tab. 7. Diese kann z.B. in Verbindung mit Schichteigenspannungen zu einem stärkeren Aufklaffen von Fehlstellen führen. Dies wiederum führt zu einer frühzeitigen Korrosion an deutlich mehr Stellen. Als Ausgangspunkt für die Korrosionsstellen konnten Schichtfehler ermittelt werden, wie sie in Abb. 65 und Abb. 66 zu sehen sind. Gehen diese bis zum Grundwerkstoff durch beginnt dort die Korrosion. Im übrigen wurde festgestellt, dass das freie Korrosionspotenzial für die Schichten auf plasmanitriertem Grundwerkstoff deutlich edler war als für die gleichen Schichten auf vergütetem Grundwerkstoff (siehe auch Kapitel 5.2).

### 5.1.3 Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Zirkoniumzwischenlagen

Eine Weiterentwicklung der im vorangegangenen Kapitel untersuchten gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen sind die hier untersuchten gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Zirkoniumzwischenlagen. Diese Schichten besitzen eine auf 7,3 µm bzw. 7,4 µm erhöhte Schichtdicke und Zirkoniumzwischenlagen statt Chromzwischenlagen.

#### 5.1.3.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Im folgenden werden die Stromdichte-Potenzial-Kurven dieser Schichten im Vergleich zum Grundwerkstoff, zum unbeschichteten Austeniten 1.4529 und zu den zuvor untersuchten gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Chromzwischenlagen dargestellt. Anhand des Stromdichte-Verlaufs für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen auf vergütetem Grundwerkstoff kann auf passives Verhalten

dieses Werkstoffverbunds geschlossen werden, Kurve c, Abb. 67. Die Stromdichte bleibt bis zum Ende des Versuchs unter  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , die für Stähle anerkannte Grenze für Passivität, und der Kurvenverlauf ist parallel zu dem des Austeniten 1.4529, Kurve e, Abb. 67.

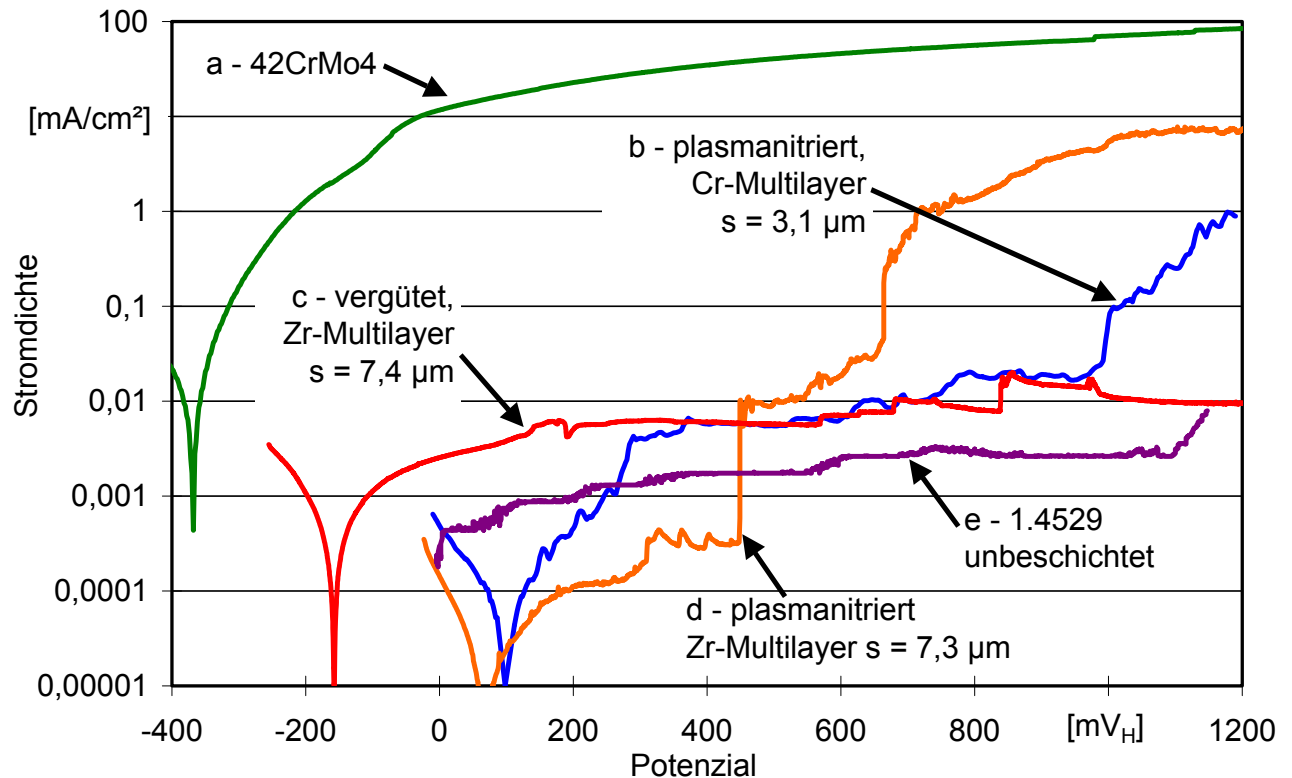


Abb. 67: Stromdichte-Potenzial-Kurven für gradierte Zirkoniumkarbidschichten mit erhöhter Schichtdicke (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei  $30^\circ\text{C}$ )

Dieser Stromdichte-Verlauf ist dem für die gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit geringerer Schichtdicke und Chromzwischenlagen gemessenen sehr ähnlich, deren Stromdichte-Potenzial-Kurve bei edleren Potenzialen beginnt und zwischen  $200 \text{ mV}_H$  und  $1000 \text{ mV}_H$  mit dieser Kurve deckungsgleich ist, Kurve b, Abb. 67.

Auf plasmanitriertem Grundwerkstoff wurden für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen vom freien Korrosionspotenzial bei ca.  $100 \text{ mV}_H$  bis etwa  $450 \text{ mV}_H$  sehr geringe Stromdichten gemessen. Dann jedoch stieg die Stromdichte sprunghaft an, Kurve d, Abb. 67 und Abb. 68. Anschließend verläuft die Stromdichte-Potenzial-Kurve parallel zu der von reinem schmelzmetallurgisch hergestelltem Zirkonium (PVD-Targetmaterial), Kurve b Abb. 68.

Für das reine Zirkonium ist zunächst von  $-400 \text{ mV}_H$  bis ca.  $500 \text{ mV}_H$  passives Verhalten festzustellen. Dann kommt es infolge von Lochkorrosion an der durch eine Oxidschicht geschützten Oberfläche zu einem starken Anstieg der Stromdichte. Der Abknickpunkt der Kurve bei ca.  $500 \text{ mV}_H$  ist für beide, gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen und reines Zirkonium, sehr ähnlich, Kurve c und b, Abb. 68.

Nach dem Versuch waren in der Oberfläche der vergüteten beschichteten Probe viele kleine Fehlstellen zu finden, Abb. 69. Diese waren jeweils von einer „Fahne“ von Ablage-

rungen umgeben, die sich, orientiert an der Schwerkraftrichtung während des Versuchs, auf der Oberfläche niedergeschlagen hatten. Bei genauerer Betrachtung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop konnten winzige Fehlstellen im Zentrum dieser Ablagerungen identifiziert werden, Abb. 70.

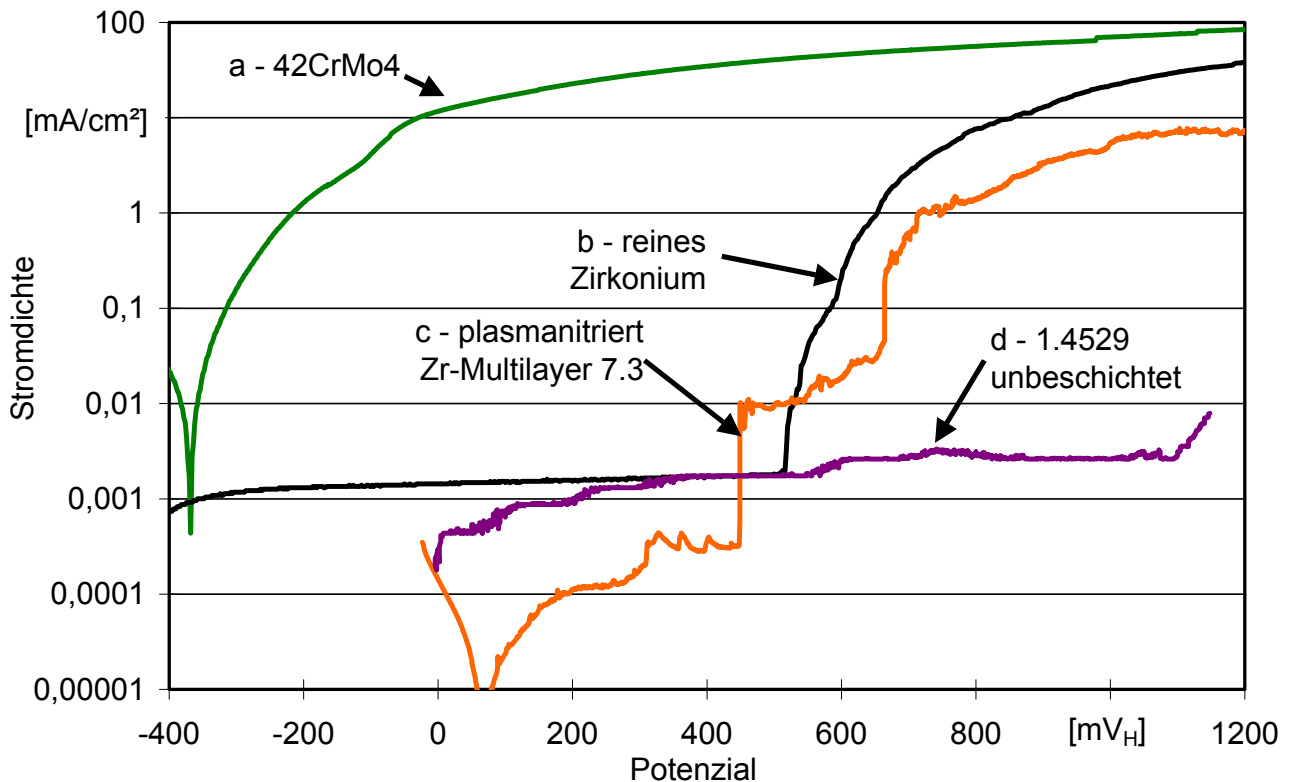


Abb. 68: Stromdichte-Potenzial-Kurve für eine gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbid-schicht mit Zirkoniumzwischenlagen im Vergleich zu reinem Zirkonium (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C)

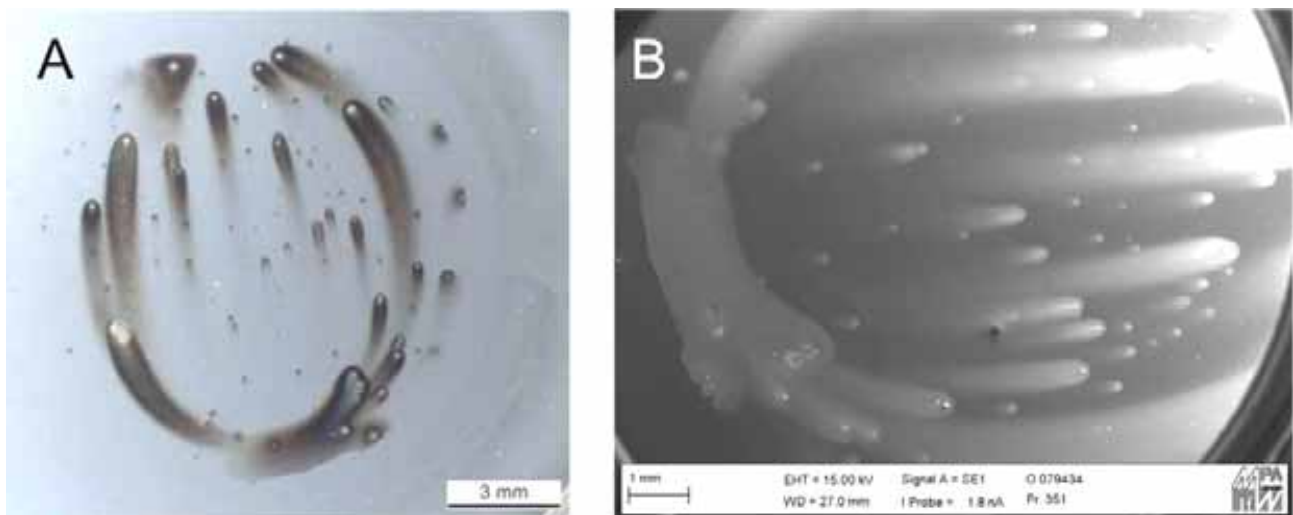


Abb. 69: Korrosionsbereich ( $\varnothing$  12 mm) für eine gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbid-schicht mit Zirkoniumzwischenlagen auf vergütetem 42CrMo4 passend zu Kurve c aus Abb. 68: Lichtmikroskopaufnahme (A), REM-Aufnahme (B)

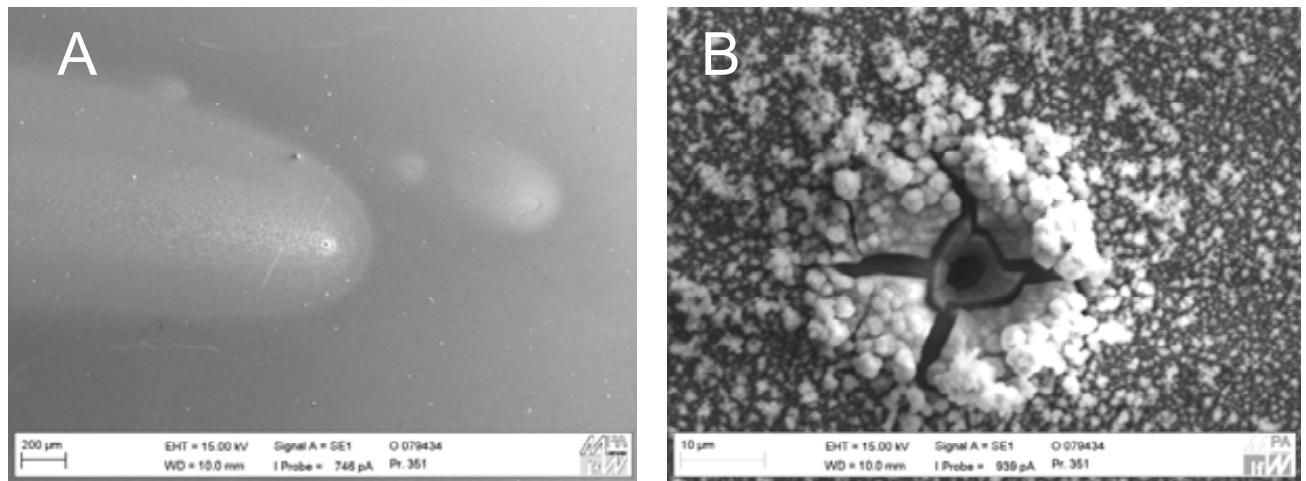


Abb. 70: Korrosionsstelle aus Abb. 69: Übersicht mit „Fahne aus Korrosionsprodukten (A): Detailaufnahme einer Korrosionsstelle (B)

Im nicht mit Korrosionselektrolyten beaufschlagten Bereich ergab eine energiedispersive Elementanalyse (EDX-Analyse) Zirkonium und Kohlenstoff, Stelle B Abb. 71. Dies kann als die typische Zusammensetzung der Schicht bei einer Analyse an der Oberfläche betrachtet werden. Außerhalb der Fehlstelle im Bereich der Ablagerungen waren Sauerstoff und Eisen vorhanden, neben den Bestandteilen der Schicht, Zirkonium und Kohlenstoff, Stelle C Abb. 71. Dies bedeutet, dass an dieser Stelle der Grundwerkstoff (Eisen) korrodiert ist und sich die Korrosionsprodukte auf der Oberfläche niedergeschlagen haben.

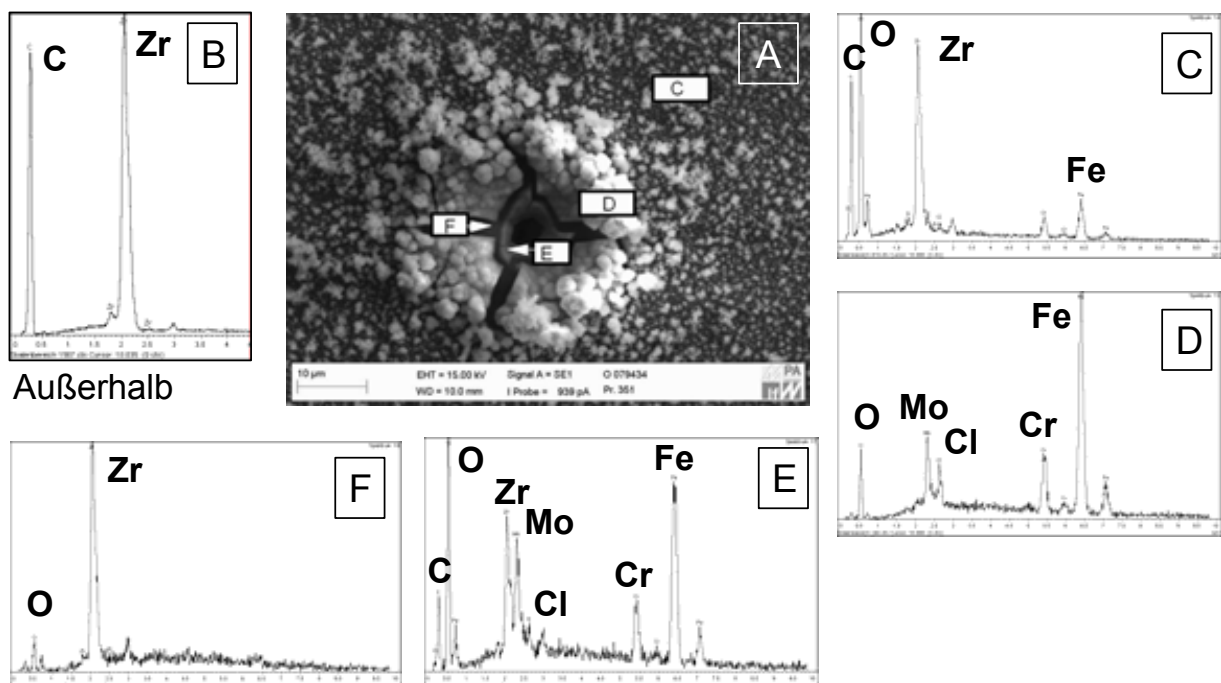


Abb. 71: Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen auf vergütetem 42CrMo4: Korrosionsstelle aus Abb. 70 (A) mit Zuordnung der EDX-Analysen zu den Stellen B-F (B außerhalb des Korrosionsbereichs)



In der Mitte der Korrosionsstelle sind die chemischen Elemente Eisen sowie geringe Anteile an Molybdän und Chrom vorhanden, die Bestandteile des Grundwerkstoffs sind, Stelle D und E, Abb. 71. Daraus kann geschlossen werden, dass hier der Grundwerkstoff freiliegt. Darüber hinaus ist hier Chlor anzutreffen, dass im künstlichen Meerwasser nach DIN 50905 enthalten ist und korrosionsfördernd wirkt. Am Rand der Fehlstelle gibt es einen Bereich, in dem nur Zirkonium und Sauerstoff auftreten, Stelle F, Abb. 71. Daraus kann auf eine Oxidation des Zirkoniums geschlossen werden.

Anhand von lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen auf plasmanitriertem 42CrMo4 wurde nach dem Versuch festgestellt, dass im gesamten Korrosionsbereich ( $\varnothing$  12 mm) der obere Teil der Schicht abgeplatzt war, Abb. 72. Detaillierte energiedispersive Elementanalysen am Übergang des Korrosionsbereichs zum nicht korrosiv beanspruchten Bereich ergeben außerhalb des abgeplatzten Bereichs Zirkonium und Kohlenstoff, Stelle a bis b, und innerhalb dieses Bereichs Zirkonium und Sauerstoff, Stelle c bis d, Abb. 73. Außerhalb des Korrosionsbereichs ist die Schicht intakt im Korrosionsbereich sind kohlenstoffreiche Lagen der Schicht abgeplatzt und eine Zirkoniumzwischenlage oder die Zirkonium-Haftvermittlerschicht liegt frei.

Energiedispersive Elementanalysen im metallografischen Schliff ergaben unterhalb des abgeplatzten Bereichs hauptsächlich Zirkonium mit wenig Kohlenstoff, Stelle 1, am Übergang einen höheren Kohlenstoffgehalt, Stelle 2, und darüber ist sehr viel Kohlenstoff, Stelle 3, Abb. 74. Dies bestätigt die Feststellung, dass ein kohlenstoffreicher Teil der Beschichtung abgeplatzt ist.

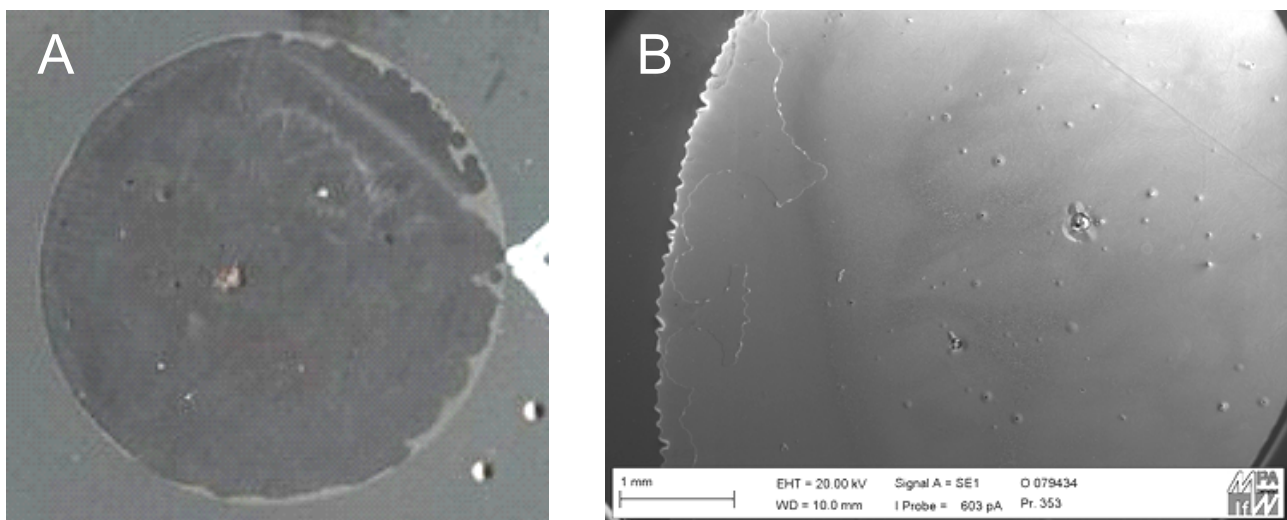


Abb. 72: Gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen auf plasmanitriertem 42CrMo4 nach Stromdichte-Potenzial-Kurve: Lichtmikroskopaufnahme (A) und REM-Aufnahme (B) im Korrosionsbereich ( $\varnothing$  12 mm)



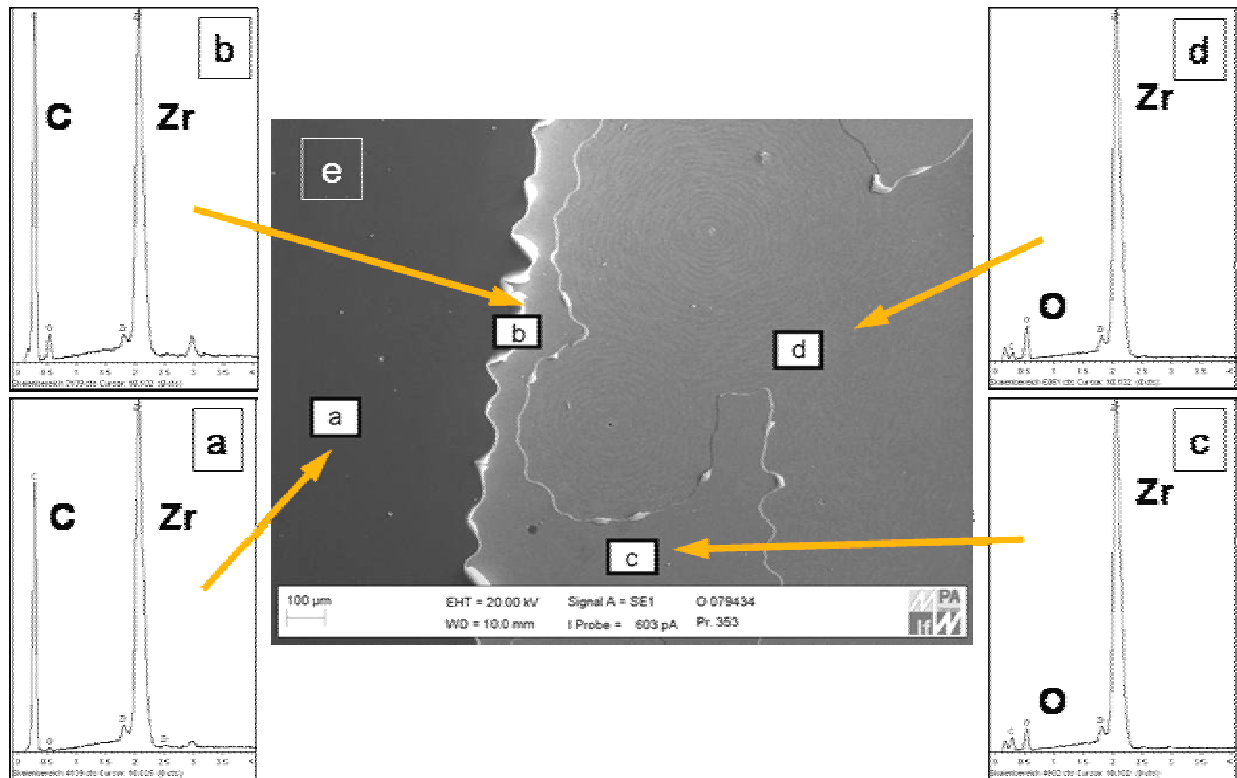


Abb. 73: Detailaufnahme aus Abb. 72 mit Zuordnung der EDX-Analysen

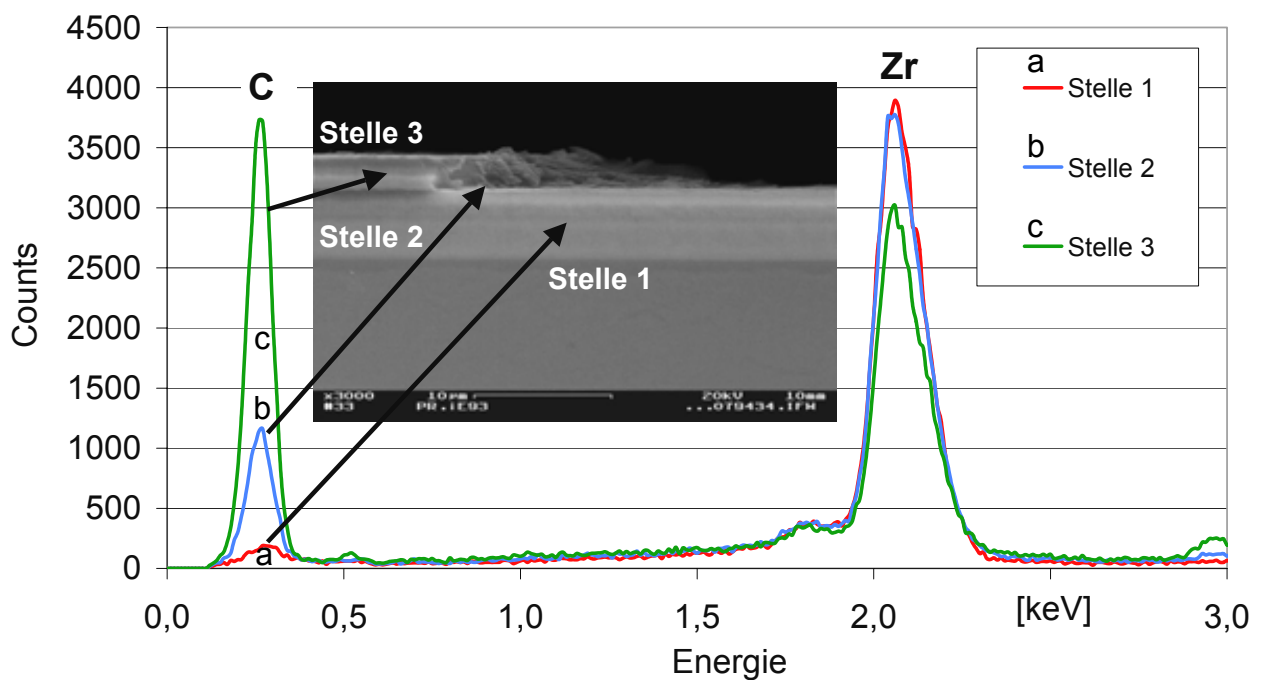


Abb. 74: EDX-Analyse im Schliff am Übergang zum abgeplatzten Bereich

Neben den soeben geschilderten Schichtabplatzungen wurden auch Risse durch die Schicht bis in den Grundwerkstoff gefunden Abb. 75 und Abb. 76. Hierbei stellt sich die Frage, ob ein solcher Riss vor oder nach der Beschichtung entstanden ist. Bei dem in der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen auf plasma-nitriertem Grundwerkstoff entdeckten Riss konnte im Inneren des Risses kein Zirkonium nachgewiesen werden. Der Riss muss also nach der Beschichtung, z.B. infolge von Wär-

me-Eigenspannungen, entstanden sein. Dringt an solch einer Stelle Elektrolyt ein so kommt es zunächst zur Unterkorrosion mit Pustelbildung, Abb. 77. Bei weiterem Korrosionsfortschritt platzen die Pusteln auf, Abb. 78. Korrodiert der Werkstoff unter der Pustel weiter (Unterkorrosion) kann die Schicht über dieser einbrechen und es kommt zur offenen Korrosion, Abb. 79 und Abb. 80.

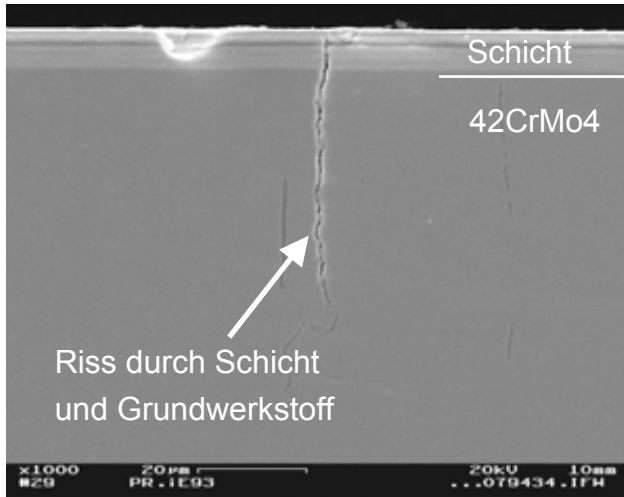


Abb. 75: Plasmanitriert-ZrCg-MI-Zr

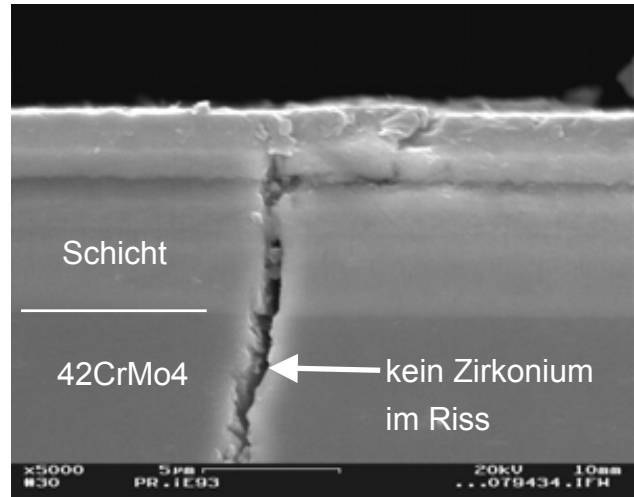


Abb. 76: Detail aus Abb. 75

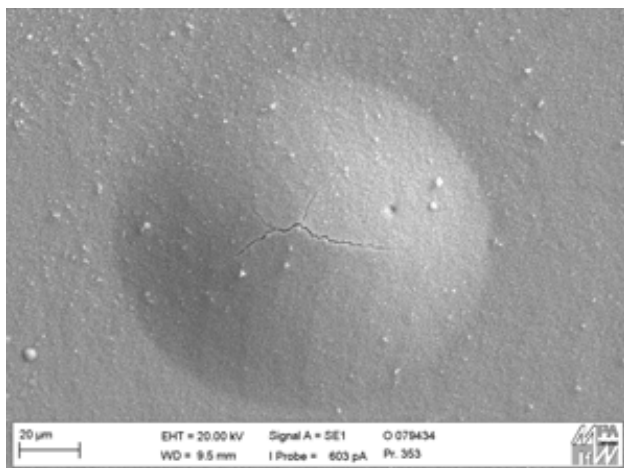


Abb. 77: Korrosionspustel

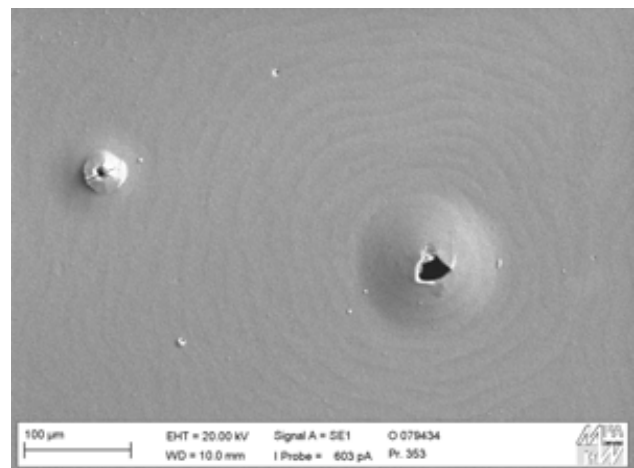


Abb. 78: Offene Korrosionspustel

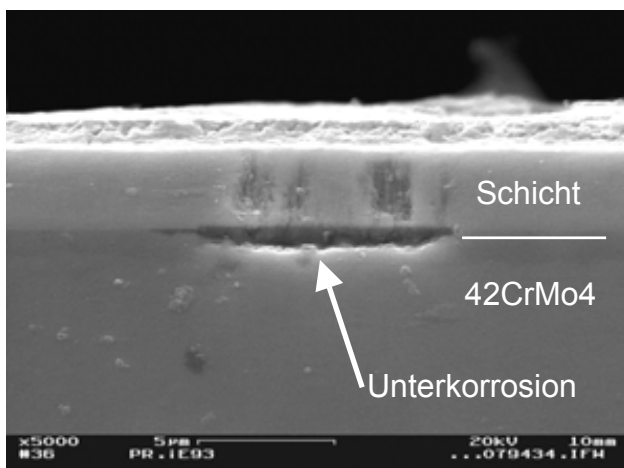


Abb. 79: Unterkorrosion im Schliff

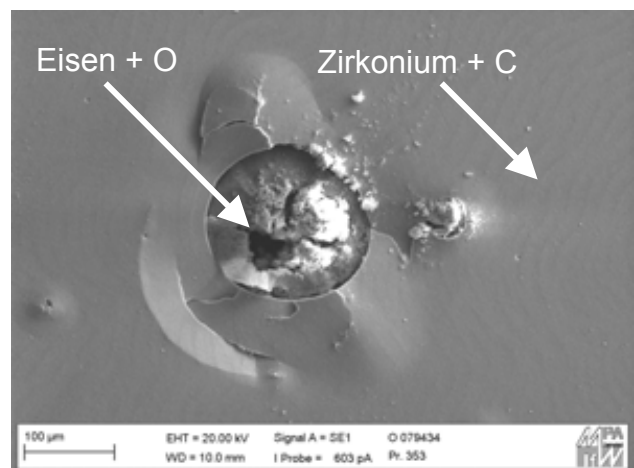


Abb. 80: Abgeplatzte Schicht über Pustel

### 5.1.3.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche

Bei den gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit Zirkoniumzwischenlagen, die gegenüber den zuvor untersuchten Multilayerschichten mit etwa 3 µm Schichtdicke eine auf etwa 7 µm erhöhte Schichtdicke aufwiesen, waren unterschiedliche Auswirkungen der größeren Schichtdicke zu beobachten. So kann die geringe Stromdichte beim Stromdichte-Potenzial-Kurven Versuch für die Schicht auf vergütetem Grundwerkstoff auf die erhöhte Schichtdicke zurückgeführt werden.

Bei der Schicht auf plasmanitriertem Grundwerkstoff kam es im Verlauf der Stromdichte-Potenzial-Kurvenmessung zu einem Abplatzen des gradierten kohlenstoffreichen oberen Teils der Schicht von den darunter liegenden zirkoniumreichen Lagen. Dies ist kohäsives Versagen und kann eine Folge erhöhter Schichteigenspannungen aufgrund der großen Schichtdicke sein. Hinzu kam eine schroffe Konzentrationsänderung des Kohlenstoff in dieser Zone sein.

Die im abgeplatzten Bereich freiliegende zirkoniumreiche Lage bildet eine schützende Oxidschicht ähnlich reinem Zirkonium aus. Dort wurde nur Zirkonium, Sauerstoff und sehr wenig Kohlenstoff ermittelt. Der Vergleich der Stromdichte-Potenzial-Kurve mit der von reinem Zirkonium (Targetmaterial einer PVD-Anlage) ergibt eine gute Übereinstimmung. Beide verhalten sich bis zu einem Potenzial von etwa 500 mV<sub>H</sub> passiv. Bei höheren Potenzialen kommt es zu Lochkorrosion der Zirkoniumschicht und dann zur Korrosion des Grundwerkstoff unter der Schicht.

Die Zirkoniumschicht schützt also den Grundwerkstoff vor Korrosion bis etwa 500 mV<sub>H</sub>. Aber im Gegensatz zu den inerten kohlenstoffreichen Schichten wird sie selbst vom Korrosionsmedium angegriffen.

**Zusammenfassend** kann gesagt werden, dass die erhöhte Schichtdicke von etwa 7 µm in diesem Fall keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der zuvor untersuchten Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 3 µm erbrachte. Im Gegenteil, die erhöhte Schichtdicke führte in einem Fall wahrscheinlich aufgrund erhöhter Eigenspannungen zum Abplatzen des oberen Teils der Schicht von der darunter liegenden zirkoniumreichen Lage, die dann selbst korrodierte.

### 5.1.4 Industrielle DLC-Schichten

Als industrielle Referenzschichten wurden unterschiedliche DLC-Schichten auf vergütetem poliertem (V1) und auf plasmanitriertem poliertem (VP) Vergütungsstahl 42CrMo4 in Polarisationsversuchen untersucht. Dies waren neben einlagigen Schichten auch mehrlagige Multilayer-DLC-Schichten sowie siliziumdotierte DLC-Schichten.

#### 5.1.4.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Den Stromdichte-Potenzial-Kurven der durchgeführten Polarisationsversuche können verschiedene Informationen entnommen werden. Zum einen ist festzustellen, dass das

freie Korrosionspotenzial der Schichten auf vergütetem 42CrMo4 (V1-DLC) deutlich weiter links liegt als das der Schichten auf plasmanitriertem 42CrMo4 (VP-DLC), Abb. 81. Daraus kann geschlossen werden, dass der Grundwerkstoff trotz der Beschichtung einen direkten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der beschichteten Proben hat. Dies ist aber nur möglich, wenn das Korrosionsmedium in irgendeiner Form, sei es durch Fehlstellen oder durch Mikroporositäten, Kontakt zum Grundwerkstoff hat. Folgerichtig müssen die Schichten zumindest für einen der beiden Grundwerkstoffzustände (vergütet oder plasmanitriert) solche Fehlstellen oder Mikroporositäten aufweisen.

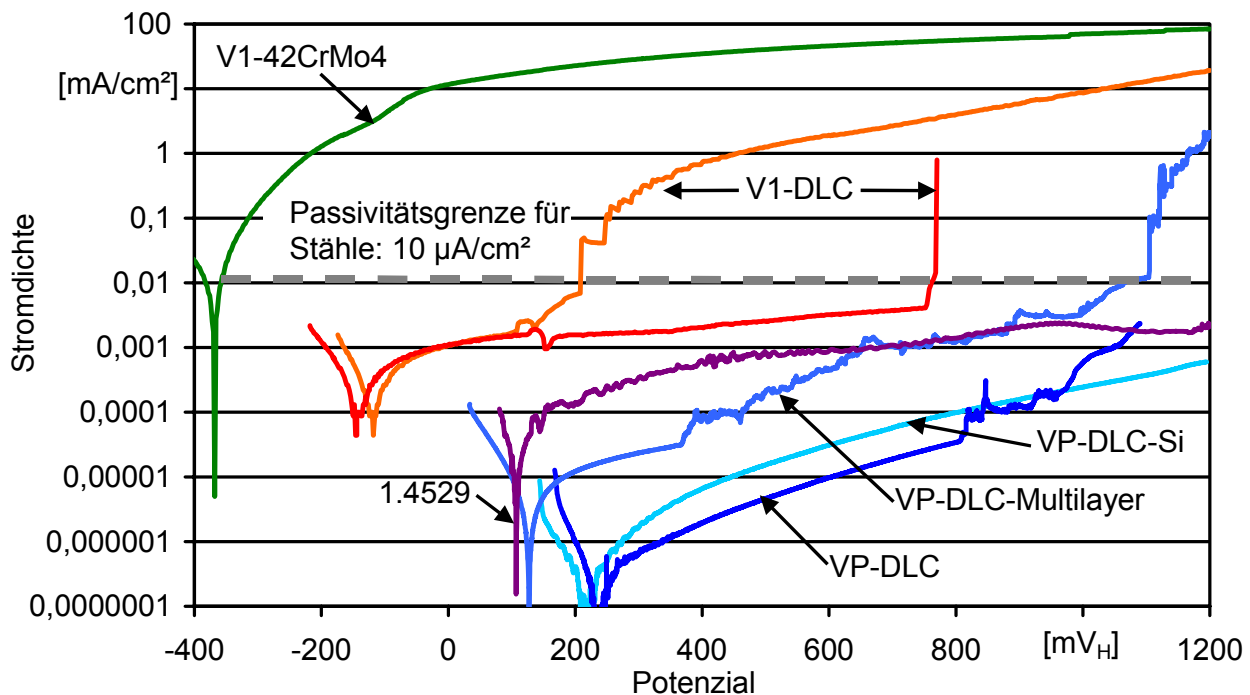


Abb. 81: Stromdichte-Potenzial-Kurven für industrielle DLC-Schichten (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C, V1 = vergütet, VP= plasmanitriert)

Zum anderen sind die Stromdichten für die Schichten auf vergütetem Grundwerkstoff deutlich höher als für die Schichten auf plasmanitriertem 42CrMo4 (V1-DLC im Vergleich zu VP-DLC), Abb. 81. Außerdem ist für die Schichten auf vergütetem 42CrMo4 ein früherer Anstieg der Stromdichte, der auf eine auch makroskopisch sichtbare Korrosionsstelle hinweist, festzustellen. Den Aufnahmen der Proben nach dem Polarisationsversuch ist eine deutlich größere Korrosionsstelle für den vergüteten Grundwerkstoff als für den plasmanitrierten Grundwerkstoff zu entnehmen, Abb. 82 A bzw. B. Auch wenn bei der Multilayer-DLC-Schicht makroskopisch weniger Korrosionsstellen festzustellen sind, so sind doch die Stromdichten höher als für die einlagige DLC-Schicht auf plasmanitriertem 42CrMo4, Abb. 83 A und Abb. 82 B. Die Multilayer-Struktur bringt in diesem Fall also keinen Vorteil im Korrosionsschutzvermögen. Über den gesamten Potenzialbereich sehr geringe Stromdichten wurden für die siliziumdotierte DLC-Schicht gemessen, Abb. 81 (VP-DLC-Si). Nach dem Versuch waren bei dieser Schicht makroskopisch keine Korrosionsstellen feststellbar, Abb. 83 B.

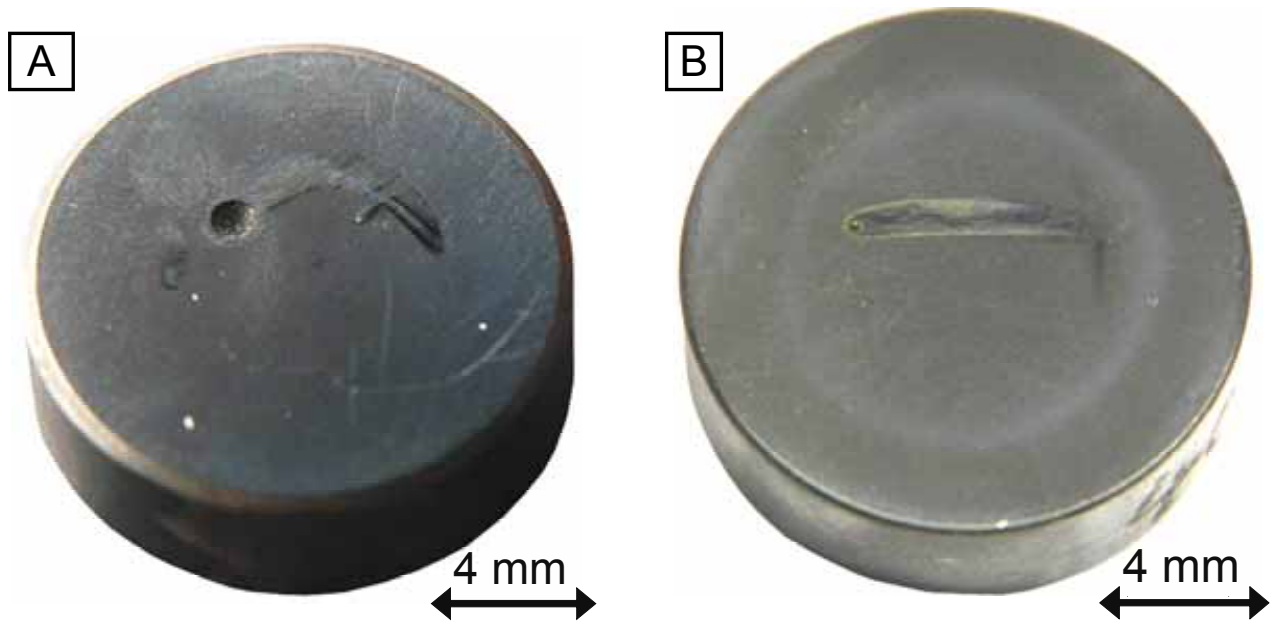


Abb. 82: Proben mit DLC-Schicht auf 42CrMo4 nach Polarisationsversuch:  
Vergütet + DLC-Schicht (A), plasmanitriert + DLC-Schicht (B)

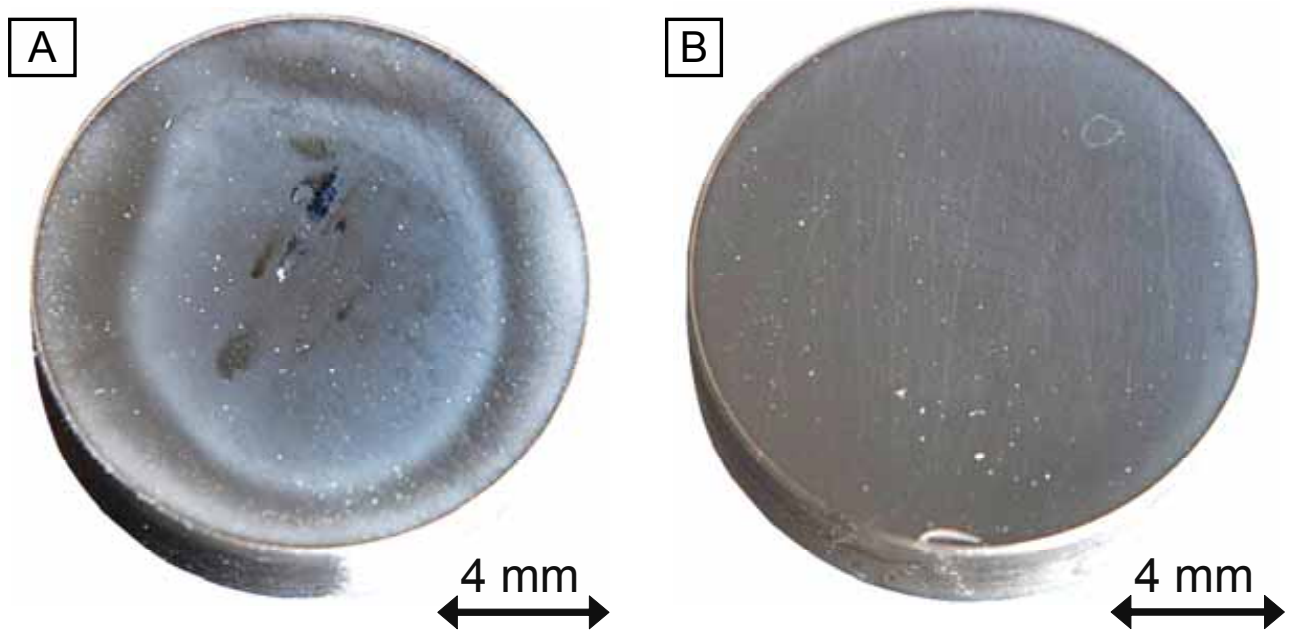


Abb. 83: Proben mit DLC-Schicht auf **plasmanitriertem** 42CrMo4 nach Polarisationsversuch: Multilayer-DLC-Schicht (A), siliziumdotierte einlagige DLC-Schicht (B)

Die Ursachen für die makroskopisch festgestellten Korrosionsstellen sind nicht immer zu klären. Zum einen führt die fortschreitende Korrosion zur Auflösung des relevanten Werkstoffbereichs und zur Ablösung der Schicht an dieser Stelle. Zum anderen sind zur Untersuchung der Ursachen besser geeignete Stellen mit beginnender Korrosion schwer zu identifizieren und noch schwieriger im metallografischen Schliff zu präparieren. Dennoch gelang es im Einzelfall als wahrscheinliche Ursache für eine Korrosionsstelle eine Mangansulfidzeile im Grundwerkstoff zu ermitteln, Abb. 84 A und B. An der Spitze der Korrosi-

onsstelle ist im Grundwerkstoff ein Einschluss zu erkennen, der sich bis in den korrodierten Bereich fortsetzt, Abb. 85 Stelle 2 und Abb. 86.

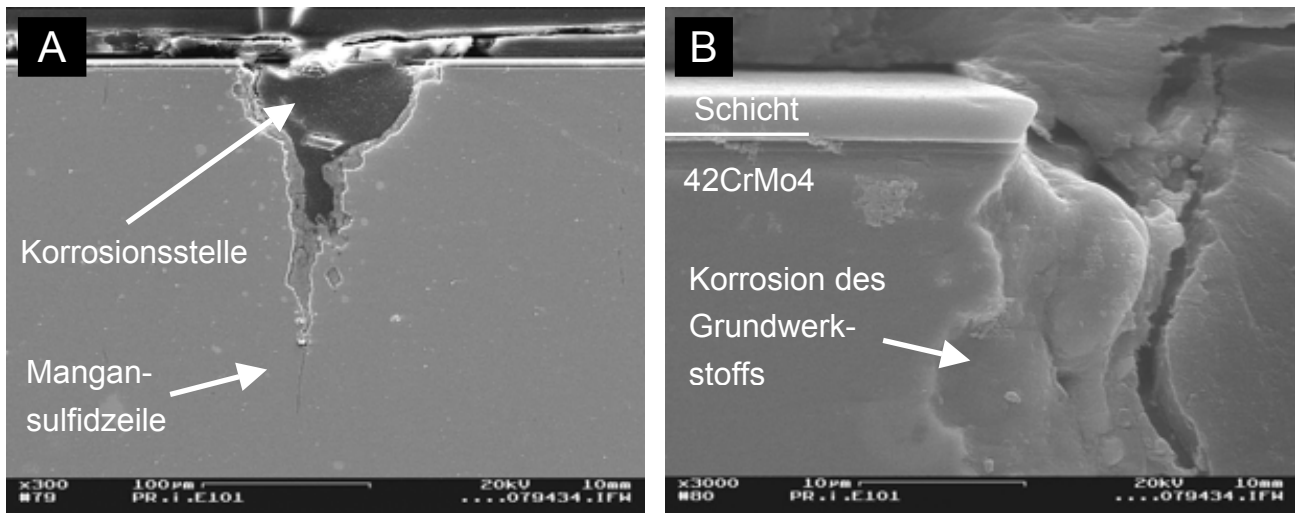


Abb. 84: DLC-Schicht mit Korrosionsstelle (A), Detail aus A links oben (B)

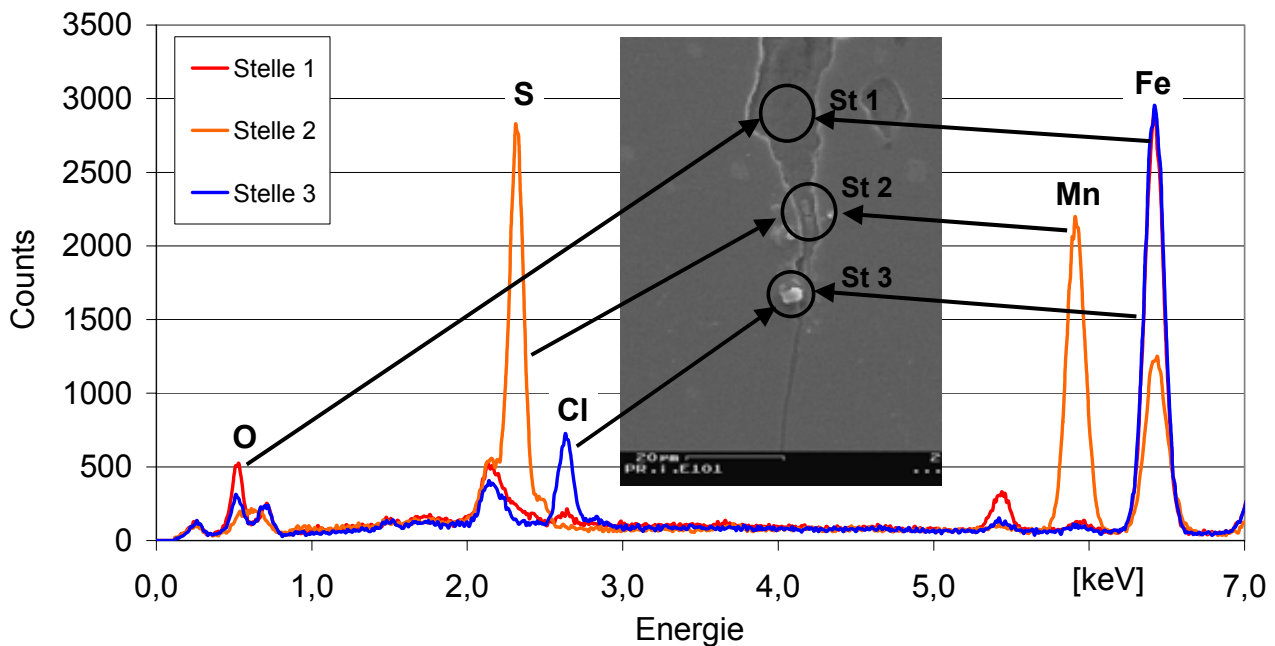


Abb. 85: EDX-Analyse an der Spitze der Korrosionsstelle aus

Er besteht gemäß energiedispersiver Elementanalyse aus Mangan und Schwefel. Dies entspricht einer für den Vergütungsstahl 42CrMo4 typischen Mangansulfidzeile. Innerhalb der Korrosionsstelle sind Eisen und Sauerstoff vorhanden (Stelle 1: Rost) und an deren Rand wird Chlor gefunden (Stelle 3), ein Bestandteil künstlichen Meerwassers nach DIN 50905, dem Korrosionsmedium. Dies legt den Schluss nahe, dass die Mangansulfidzeile zu einem Fehler in der Beschichtung führte, der wiederum eine Korrosion des Grundwerkstoffs verursachte.



In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eines metallografischen Schiffs ist an zwei Stellen eine im Grundwerkstoff lokal fortschreitende Korrosion zu sehen, die auf Grundwerkstofffehler hindeutet, Stelle 1 und 2 Abb. 87 A. Dennoch konnten hier mittels energiedispersiver Elementanalyse weder Mangan noch Schwefel, die ein Hinweis auf Mangansulfidzeilen wären, nachgewiesen werden. Jedoch sind auch oxidische Einschlüssen, die mittels energiedispersiver Elementanalyse nicht von Korrosionsprodukten zu unterscheiden sind als Ursache denkbar. An anderer Stelle ist aber auch zu erkennen, dass Grundwerkstofffehler nicht in jedem Fall zu Schichtfehlern führen, die bis zur Oberfläche reichen und Korrosionsstellen verursachen, Abb. 87 B.

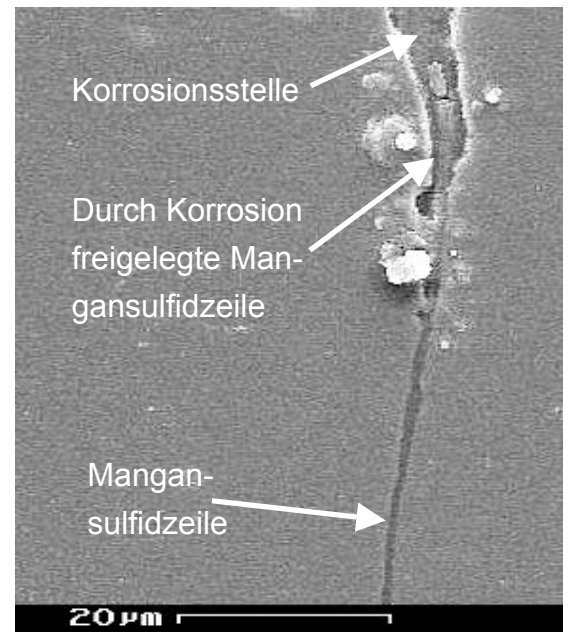


Abb. 86: Korrosionsstelle Abb. 84 A

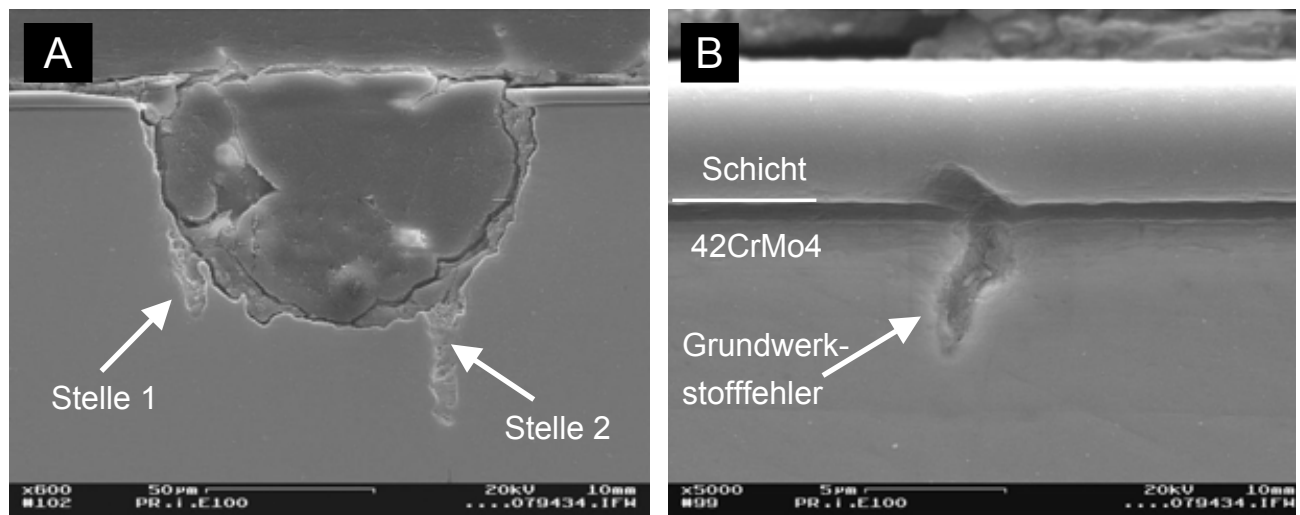


Abb. 87: DLC-Schicht nach Polarisationsversuch: Korrosionsstelle mit Grundwerkstofffehlern (A), überdeckter Grundwerkstofffehler (B)

#### 5.1.4.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche

Für die untersuchten DLC-Schichten ist ein deutlicher Einfluss der Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs auf das freie Korrosionspotenzial feststellbar. Dieses ist mit Plasmanitrierung edler als ohne. Daraus kann auf eine bereits im nicht polarisierten Zustand, im freien Korrosionspotenzial, latent vorhandene Mikroporosität bzw. Fehlstellen der Schichten geschlossen werden.

Die Plasmanitrierung hat dabei auch Auswirkungen auf das Korrosionsschutzvermögen der DLC-Schichten. Mit dieser sind die Stromdichten durchweg geringer und nach dem Versuch sind weniger Korrosionsstellen feststellbar also ohne sie. Eine Ursache dafür

kann die alkalisierende Wirkung des Stickstoffs im Grundwerkstoff bei Kontakt desselben mit dem Korrosionsmedium sein, siehe Kapitel 2.3.4. Zum anderen kann die bessere Haftung mit Plasmanitrierung den Korrosionsfortschritt behindern.

Eine Multilayer-Struktur der DLC-Schichten brachte bei den untersuchten Proben keinen Vorteil beim Korrosionsschutzvermögen gegenüber einlagigen DLC-Schichten. Das beste Korrosionsschutzvermögen, ohne Korrosionsstellen nach dem Polarisationsversuch, wurde für eine siliziumdotierte einlagige DLC-Schicht festgestellt.

Als Ausgangspunkt für die bei einigen DLC-Schichten beobachteten Korrosionsstellen konnte in einem Fall eine Fehlstelle in der Schicht im Bereich eines Grundwerkstofffehlers ermittelt werden. Hierbei handelte es sich um eine Mangansulfidzeile, die eine typische Verunreinigung für einen Vergütungsstahl wie den 42CrMo4 darstellt. Eine Korrosion der Schicht selbst war dagegen nicht festzustellen. Als Grund dafür, dass die Schicht selbst nicht korrodiert kann angesehen werden, dass Kohlenstoff keine Ionen bildet und infolge dessen auch nicht in Lösung gehen kann. Daher finden keine Ionenaustauschvorgänge (Korrosion) statt, die eine Auflösung der nahezu aus 100 % Kohlenstoff bestehenden DLC-Schicht bewirken könnten.

#### **5.1.5 Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten**

Die hier untersuchten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten besitzen eine Multilayer-Struktur mit amorphen Kohlenstoff-Zwischenlagen und einer Deckschicht aus amorphem Kohlenstoff. Diese Schichten sind im Gegensatz zu den bislang untersuchten Zirkoniumkarbidschichten, die wasserstoffhaltig sind, da ihr Kohlenstoff aus einem wasserstoffhaltigen Reaktivgas stammt, wasserstofffrei, da sie mit gesputtertem wasserstofffreiem Kohlenstoff hergestellt wurden. Im Folgenden werden die Stromdichte-Potenzialkurven dieser Schichten im Vergleich zu hochlegierten Stählen diskutiert.

##### **5.1.5.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche**

Auch bei diesen Schichten ist wie bei den DLC-Schichten ein edleres freies Korrosionspotential bei plasmanitriertem Grundwerkstoff als bei vergütetem Grundwerkstoff feststellbar. Daraus kann wieder geschlossen werden, dass der Grundwerkstoff trotz der Beschichtung einen direkten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der beschichteten Proben hat. Dies ist aber nur möglich, wenn das Korrosionsmedium in irgendeiner Form, sei es durch Fehlstellen oder durch Mikroporositäten, Kontakt zum Grundwerkstoff hat. Folgerichtig müssen die Schichten zumindest für einen der beiden Grundwerkstoffzustände (vergütet oder plasmanitriert) solche Fehlstellen oder Mikroporositäten aufweisen.

Den Stromdichte-Potenzialkurven für diese Schichten auf vergütetem und plasmanitriertem Grundwerkstoff sind erheblich höhere Stromdichten zu entnehmen als für den sich passiv verhaltenden hochlegierten Austeniten 1.4529, Abb. 88. Bei vergütetem Grundwerkstoff ist zu Beginn des Versuchs ein Anstieg der Stromdichte auf leicht erhöhte Werte



festzustellen. In der Folge bleibt die Stromdichte bis zum Versuchsende etwa konstant. Bei plasmanitriertem Grundwerkstoff steigt die Stromdichte direkt oberhalb des freien Korrosionspotenzials stark an und erreicht schnell Werte, die größer sind als die für die Schicht auf vergütetem Grundwerkstoff bei gleichem Potenzial gemessenen Werte. Die Stromdichte ist bis zum Endpotenzial von 1200 mV<sub>H</sub> um eine Größenordnung größer als bei vergütetem Grundwerkstoff. Nach dem Versuch ist bei vergütetem Grundwerkstoff makroskopisch eine einzelne Korrosionsstelle festzustellen, Abb. 89 A. Bei plasmanitriertem Grundwerkstoff führten mehrere Fehlstellen im Korrosionsbereich zu der stark ansteigenden Stromdichte, Abb. 89 B.

In dieser Schicht bewirkt die Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs also kein besseres Korrosionsschutzvermögen der Schicht wie bei den DLC-Schichten, obwohl das freie Korrosionspotenzial durch die Plasmanitrierung fast 300 mV edler ist (weiter links liegt). Eine Rolle könnte dabei die in diesem Fall etwas schlechtere Haftung der Schicht auf dem plasmanitrierten Grundwerkstoff sein.

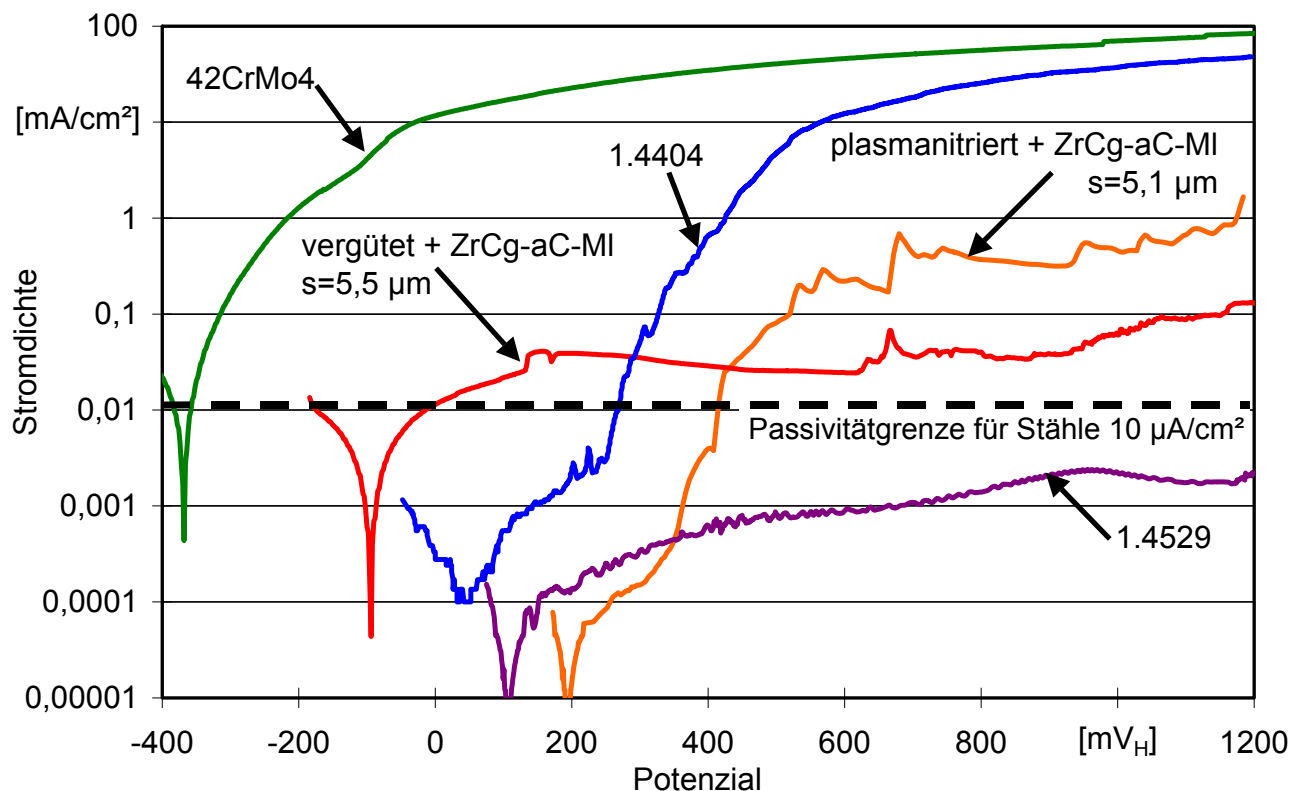


Abb. 88: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C)

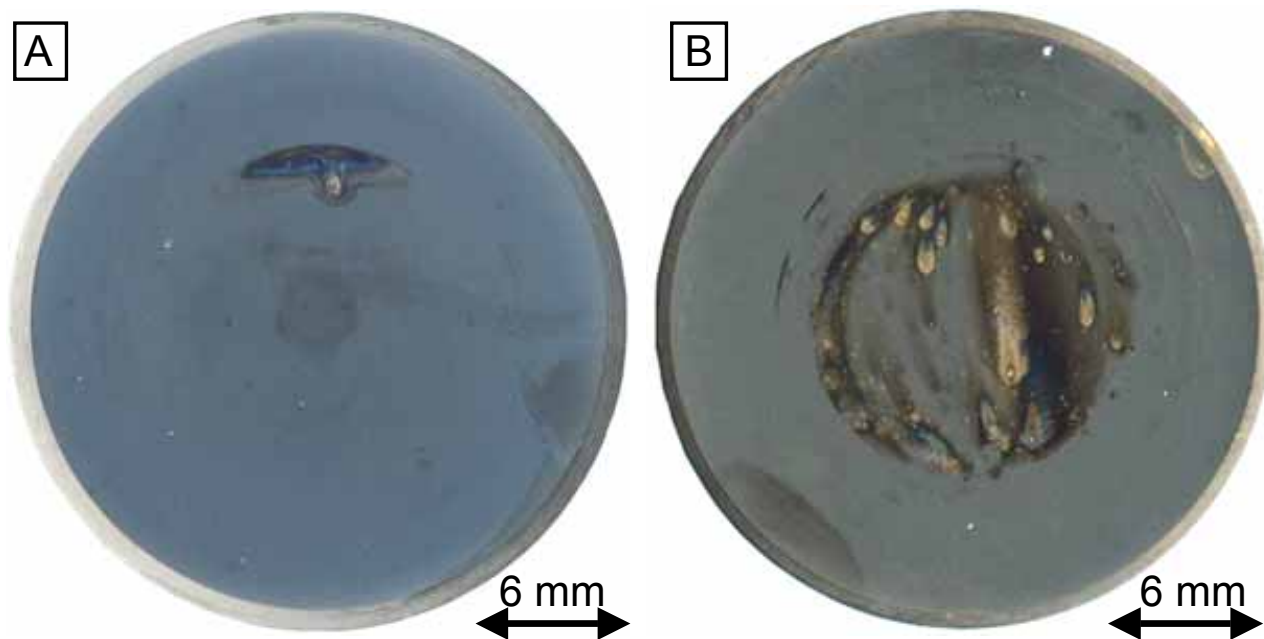


Abb. 89: Proben beschichtet mit ZrCg-aC-MI nach Polarisationsversuch auf vergütetem 42CrMo4 (A), auf plasmanitriertem 42CrMo4 (B) (Probendurchmesser 24 mm)

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist die mehrlagige Struktur der Schicht mit dunklen kohlenstoffreichen Zwischenlagen zu erkennen, Abb. 90. Eingelagerte Partikel wurden inkorporiert und führten nicht zu Schichtfehlern, Abb. 91 und Abb. 92. Jedoch gab es auch Schichtfehler, wie z.B. ein lokal fehlender oberer Teil der Schicht, Abb. 93. Die dabei freigelegte unterste Lage der Schicht besteht aus reinem Zirkonium und kann ab gewissen Potenzialen selbst korrodieren. Zur genaueren Untersuchung der Ursachen für die makroskopisch sichtbaren Korrosionsstellen wurde ein metallografischer Schliff durch die einzelne Korrosionsstelle, die bei der Schicht auf vergütetem Grundwerkstoff nach dem Polarisationsversuch sichtbar war, angefertigt, Abb. 89 A.

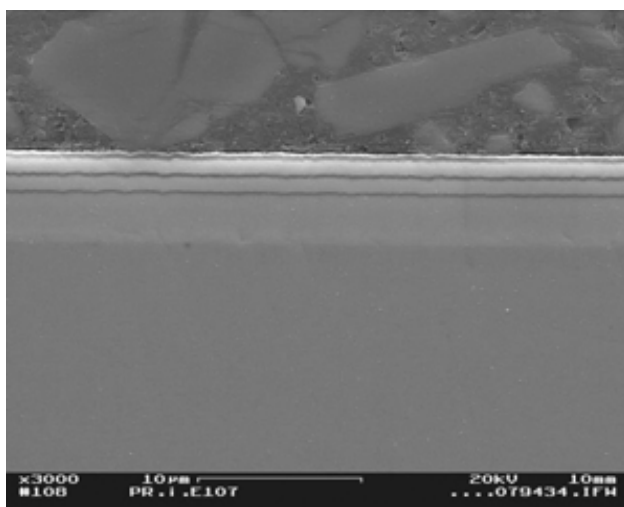


Abb. 90: Vergüteter 42CrMo4 + ZrCg-aC-MI: Schichtaufbau

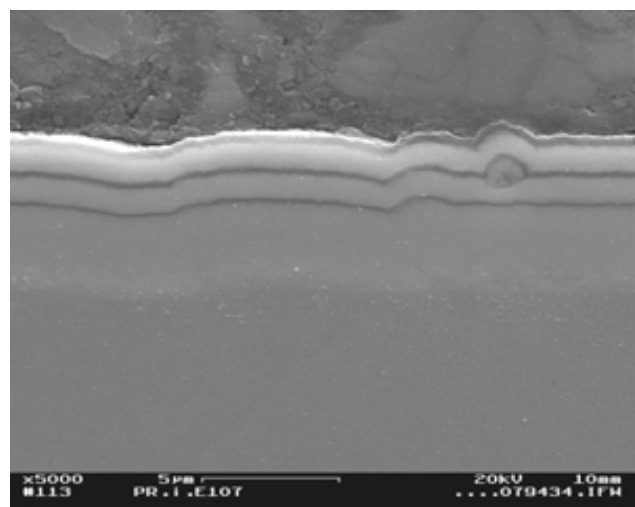


Abb. 91: Vergüteter 42CrMo4 + ZrCg-aC-MI mit Partikeleinschluss

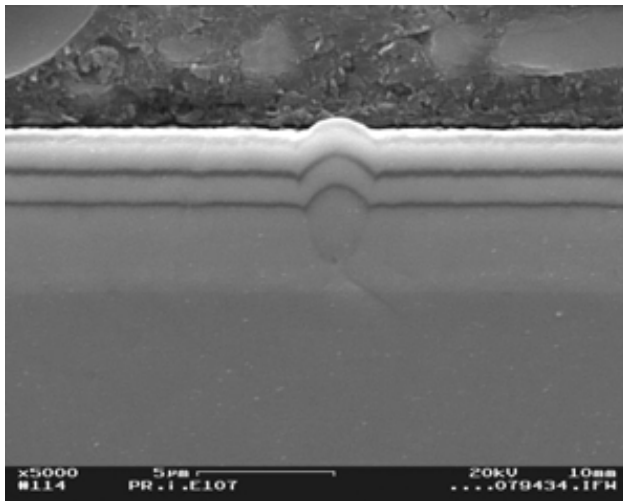


Abb. 92: vergüteter 42CrMo4 +  
ZrCg-aC-MI mit Partikeleinschluss

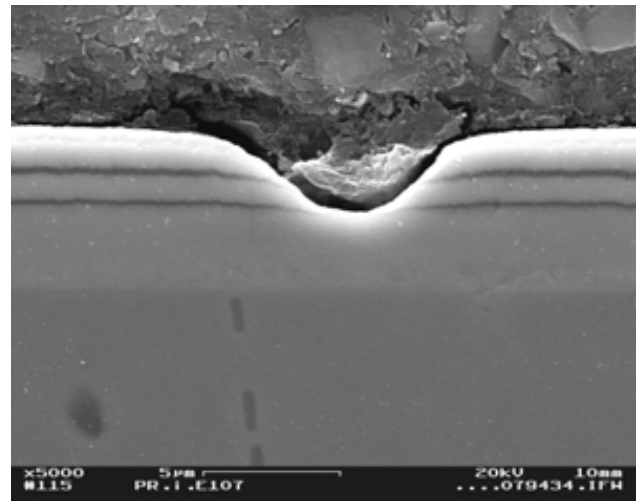


Abb. 93: Vergüteter 42CrMo4 +  
ZrCg-aC-MI mit Schichtfehler

Bei der Untersuchung des Schliffs im Rasterelektronenmikroskop wurde deutlich, dass es zur Korrosion des Grundwerkstoffs unter der Schicht gekommen war, Abb. 94. Die Schicht wurde unterhöhlt und brach ein, während sie selbst nicht angegriffen wurde, Abb. 95 und Abb. 96. Als wahrscheinliche Ursache für die Korrosion an dieser Stelle konnte ein einzelner durch alle Lagen gehender Schichtfehler identifiziert werden, der dem Korrosionsmedium wahrscheinlich Zugang zum Grundwerkstoff gewährte, Kreis Abb. 97.

Bei plasmanitriertem Grundwerkstoff sind die Korrosionsstellen in der Schicht nicht nur zahlreicher sondern zum Teil auch erheblich größer, Abb. 98. Auch in diesem Fall korrodierte die Schicht selbst nicht sondern brach nach Unterkorrosion ein, Abb. 99. Einzelne Schichtfehler sind bei den im Schliff untersuchten Korrosionsstellen nicht mehr auszumachen, jedoch konnte in einem Fall ein Grundwerkstofffehler entdeckt werden, Abb. 100 und Abb. 101.

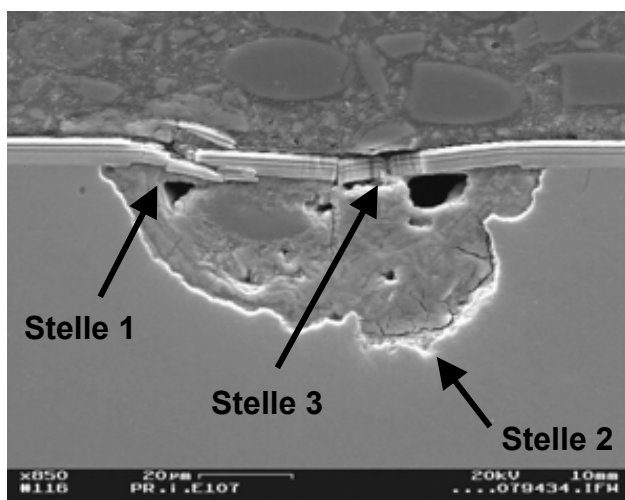


Abb. 94: Vergüteter 42CrMo4 +  
ZrCg-aC-MI, Korrosionsstelle

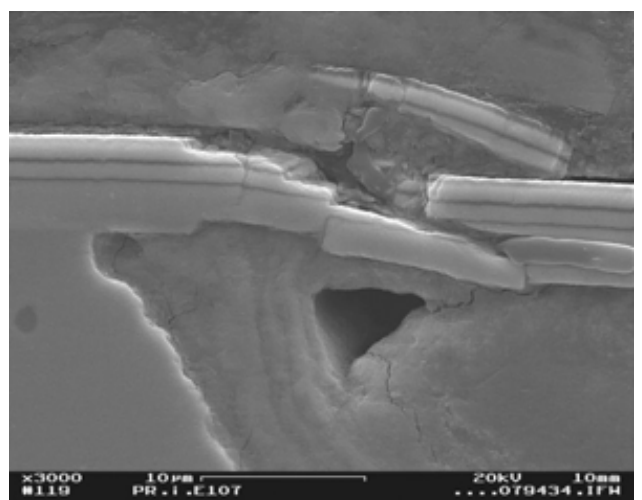


Abb. 95: Stelle 1 aus Abb. 94, Unterkorrosion und Schichteinbruch

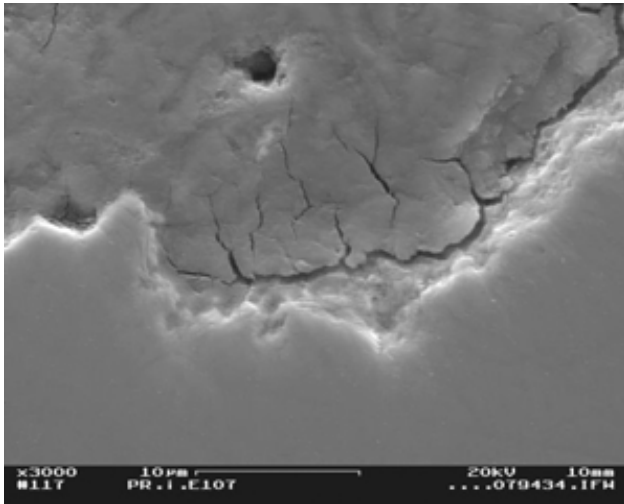


Abb. 96: Stelle 2 aus Abb. 94, Korrosion des Grundwerkstoffs

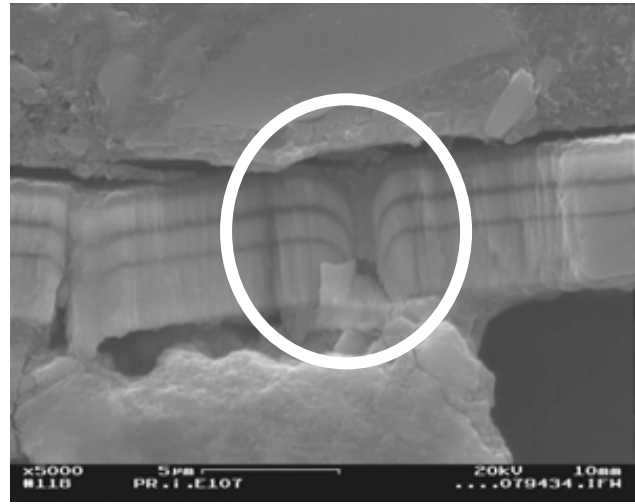


Abb. 97: Stelle 3 aus Abb. 94, Schichtfehler an Korrosionsstelle

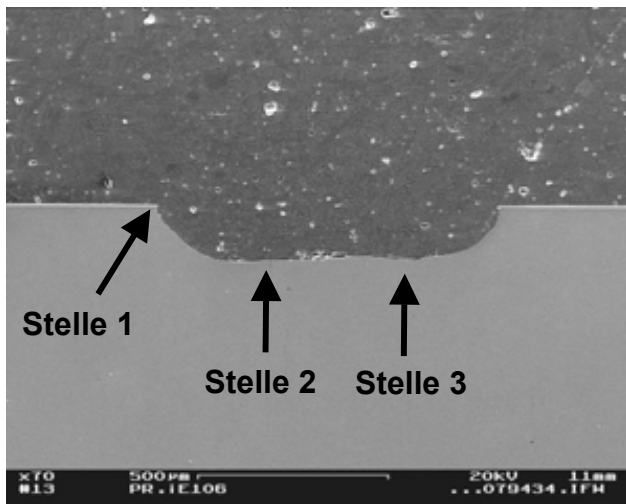


Abb. 98: Plasmanitrierter 42CrMo4 + ZrCg-aC-MI, Korrosionsstelle

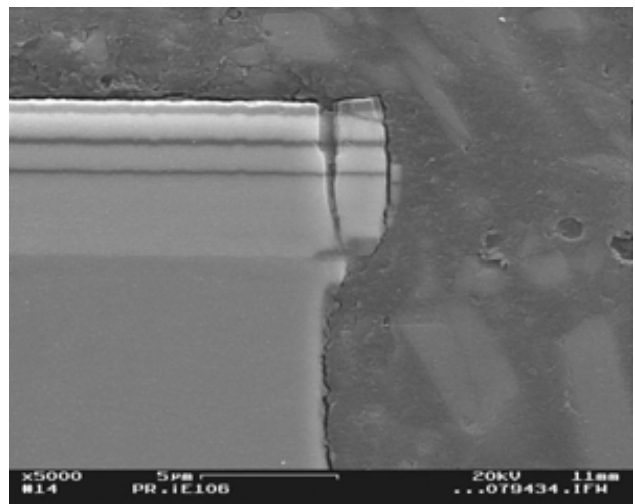


Abb. 99: Stelle 1 aus Abb. 94

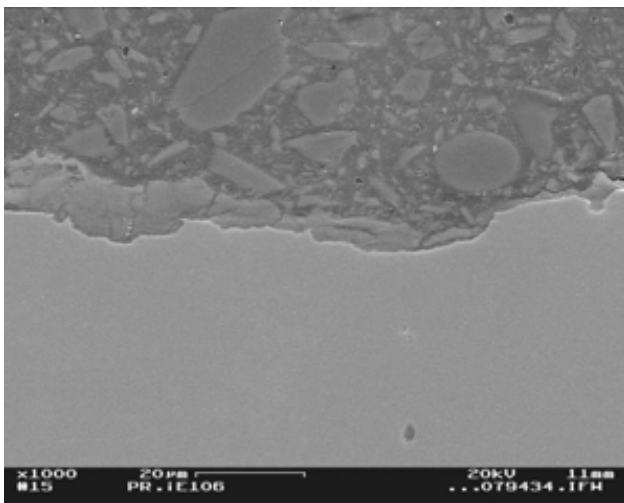


Abb. 100: Stelle 2 aus Abb. 94

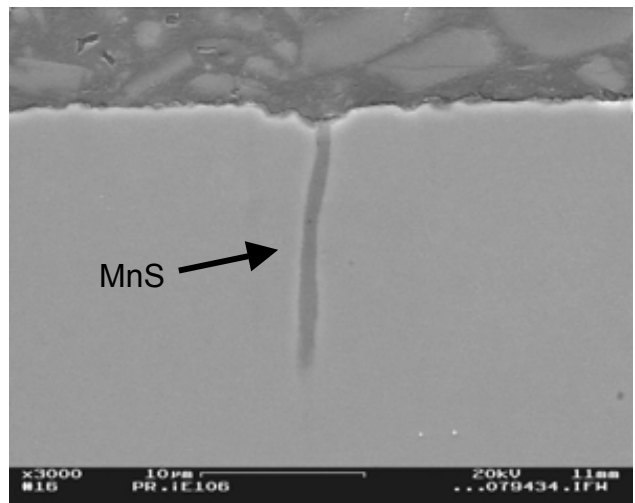


Abb. 101: Stelle 3 aus Abb. 94

Dabei handelt es sich gemäß energiedispersiver Elementanalyse um eine Mangansulfidzeile am Grund der Korrosionsstelle. Diese kann, muss aber nicht notwendigerweise, die

Korrosion an dieser Stelle verursacht haben. Dafür ist der Abstand zur Oberfläche möglicherweise zu groß. Es fehlen auch weitere Indizien, die die Korrosion an dieser Stelle eindeutig auf diesen Grundwerkstofffehler zurückführen lassen.

#### **5.1.5.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche**

Die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten auf vergüteten Grundwerkstoff waren fehlerarm. Es wurden gut in die Schicht eingebaute (unerwünschte) Partikel gefunden, die den Schichtaufbau nicht weiter störten und nicht zu Korrosionsstellen führten. Infolge der Fehlerarmut der Schichten waren auch die Stromdichtewerte im Korrosionsversuch sehr gering. Die in Erscheinung getretene einzelne Korrosionsstelle konnte auf einen Fehler im Schichtaufbau zurückgeführt werden. Ob dieser Fehler selbst wiederum auf einen Grundwerkstofffehler zurückzuführen war, konnte aufgrund der fortgeschrittenen Korrosion nicht nachvollzogen werden.

Auf plasmanitriertem Untergrund traten deutlich mehr und auch größere Korrosionsstellen auf. Die Stromdichte lag demzufolge höher, der Korrosionsschutz durch die Schicht war schlechter. Auch wenn im Bereich einer repräsentativen Korrosionsstelle ein Grundwerkstofffehler (Mangansulfidzeile) entdeckt werden konnte, ist dies kein schlüssiger Hinweis auf die Ursache für diesen Unterschied im Korrosionsverhalten, da in beiden Fällen das gleiche Ausgangsmaterial 42CrMo4 verwendet wurde.

Die allgemeine Streuung der Ergebnisse von Stromdichte-Potenzialkurven ist als Erklärung hierfür unzureichend, da der Unterschied dafür zu deutlich ist. Letztendlich kann dazu keine definitive Aussage gemacht werden. Generell scheint jedoch ein guter Korrosionsschutz mit diesen Schichten möglich, da sie durchaus fehlertolerant sind und selbst nicht korrodieren.

#### **5.1.6 Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten auf höher legierten Stählen**

Um zu untersuchen, wie sich eine PVD-Beschichtung auf das Korrosionsverhalten von an sich schon korrosionsbeständigen Grundwerkstoffen auswirkt, wurden wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit amorphen Kohlenstoff-Zwischenlagen und mit amorpher Kohlenstoff-Decklage auf zwei rost- und säurebeständigen Stählen abgeschieden. Zum einen auf dem austenitischen Chrom-Nickelstahl 1.4404 (X2 CrNiMo 17-12-2) und zum anderen auf dem hochlegierten Austeniten 1.4529 (X1 NiCrMoCuN 25-20-6). Auf diese Weise sollte untersucht werden ob eine Verbesserung (bei 1.4404) oder, bei bereits hoher Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffs (1.4529), vielleicht eine Verschlechterung des Korrosionsverhaltens auftritt. Denkbar ist beispielsweise, dass Fehlstellen in der Beschichtung zu lochkorrosionsartigen Bedingungen an der Grundwerkstoffoberfläche führen, die dann eine Korrosion des an sich beständigen Grundwerkstoffs bewirken.

### 5.1.6.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Zunächst wird das Korrosionsverhalten der unbeschichteten Grundwerkstoffe betrachtet und dieses anhand von Stromdichte-Potenzialkurven mit dem der beschichteten Grundwerkstoffe verglichen, Abb. 102.

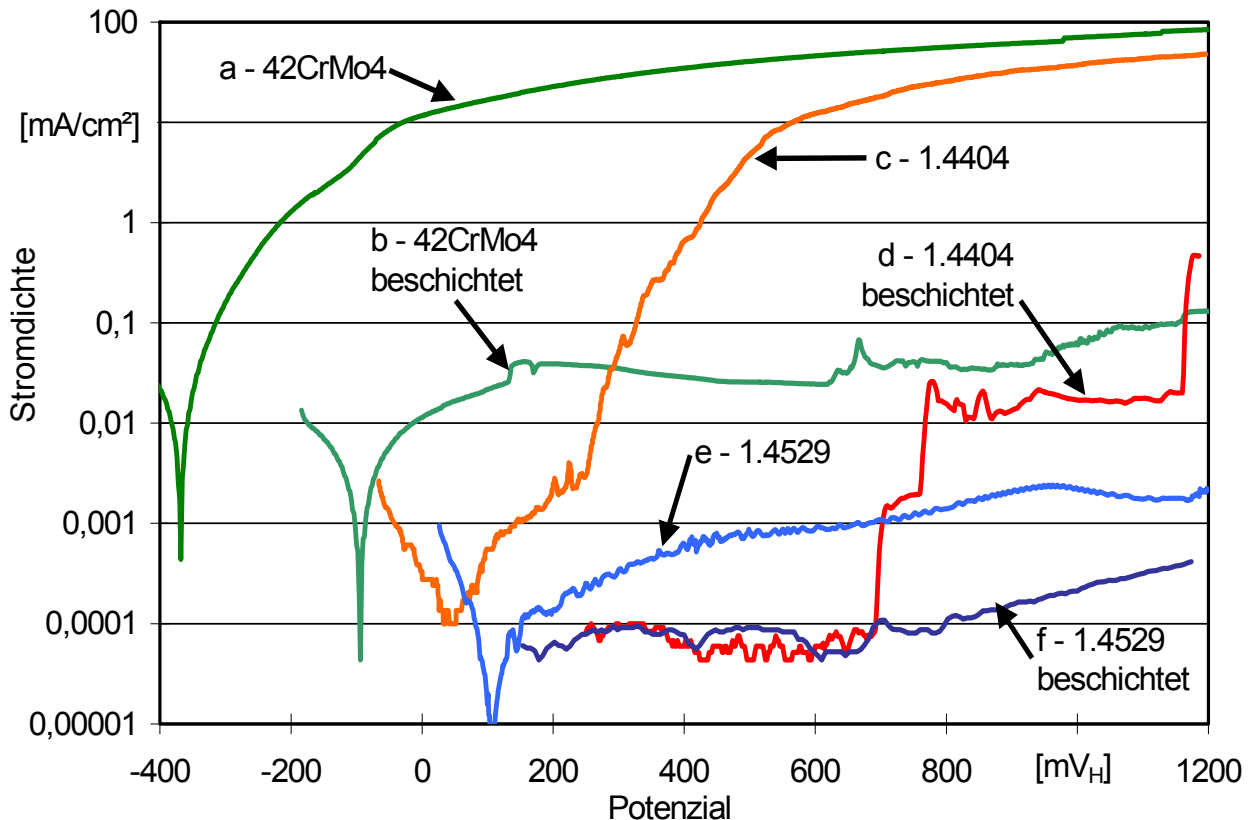


Abb. 102: Stromdichte-Potenzial-Kurven mit unterschiedlichen beschichteten Grundwerkstoffen (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C)

Die Stromdichte-Potenzial-Kurve des unbeschichteten 1.4404 lässt nach kurzer Passivierungstendenz im Bereich des freien Korrosionspotenzials, zu sehen an der geringeren Steigung der Kurve dort, eine stark ansteigende Stromdichte infolge starker Loch- und Spaltkorrosion (aktive Auflösung) erkennen, Kurve c Abb. 102. Der unbeschichtete 1.4529 ist über den gesamten Potenzialbereich passiv, Kurve e Abb. 102. Das bedeutet die Stromdichten sind sehr gering und es findet keine Werkstoffauflösung (Korrosion) statt. Beim unbeschichteten 42CrMo4 sind über den gesamten Potenzialbereich hohe Stromdichten und damit starke Korrosion zu beobachten, Kurve a Abb. 102.

Die Beschichtung des in diesem Medium nicht beständigen Vergütungsstahls 42CrMo4 führt zu einer Absenkung der Stromdichte auf deutlich geringere Werte, Kurve b Abb. 102. Diese liegen jedoch über denen der beiden höher legierten beschichteten Werkstoffe. Beim beschichteten niedrig legierten Austeniten 1.4404 ist eine sehr niedrige Stromdichte bis etwa 700 mV<sub>H</sub> zu beobachten, Kurve d Abb. 102. Ab hier ist ein sprunghafter Anstieg der Stromdichte auf Werte zwischen 0,01 mA/cm<sup>2</sup> und 0,02 mA/cm<sup>2</sup> feststellbar. Diese liegen knapp über der für Stähle definierten Passivitätsgrenze von 0,01 mA/cm<sup>2</sup>. Nach



dem Versuch ist beim unbeschichteten 1.4404 starke Spalt- und Lochkorrosion feststellbar, Abb. 103 A. Der beschichtete 1.4404 weist nach dem Versuch, trotz der leicht beschädigten Grundwerkstoffoberfläche (Kratzer) und damit größerer Wahrscheinlichkeit von Schichtfehlern, nur zwei einzelne sehr kleine Korrosionsstellen auf, Kreis Abb. 103 B. Auch beim beschichteten hochlegierten Austeniten 1.4529 weist der Grundwerkstoff Fehler in der polierten Oberfläche (Kratzer) auf, die von der Schicht abgebildet werden und Schichtfehler wahrscheinlicher machen. Dennoch kann beim 1.4529 sowohl unbeschichtet (A) als auch beschichtet (B) keine Korrosion festgestellt werden, Abb. 104.

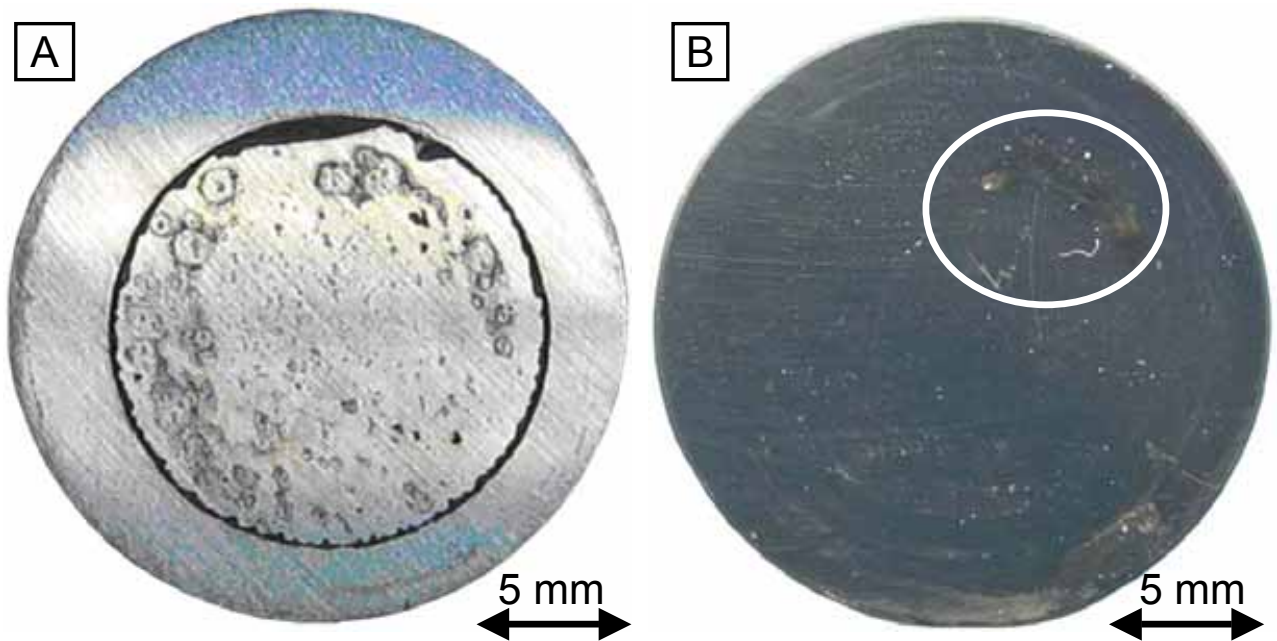


Abb. 103: Austenitischer Stahl 1.4404 nach Stromdichte-Potenzial-Kurve: (A) unbeschichtet, (B) beschichtet mit ZrCg-aC-MI

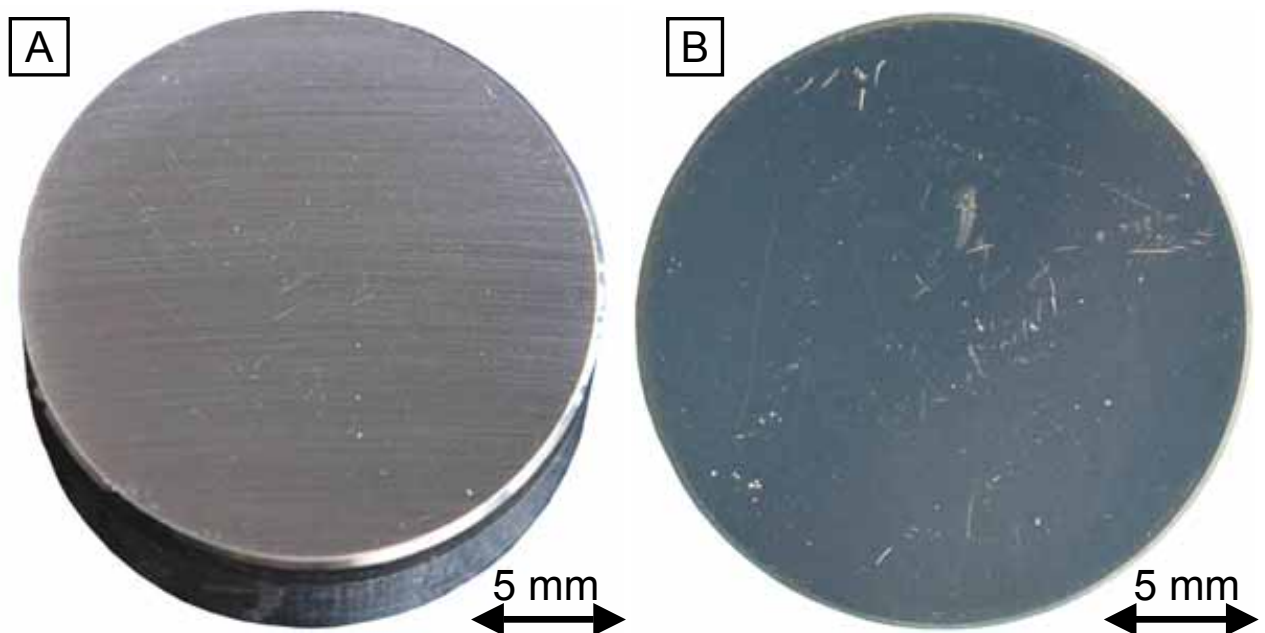


Abb. 104: Hochlegierter austenitischer Stahl 1.4529 nach Stromdichte-Potenzial-Kurve: (A) unbeschichtet, (B) beschichtet

Die wasserstofffreie gradierte Zirkoniumkarbidschicht verringert beim 1.4529 die schon im unbeschichteten Zustand sehr geringe Stromdichte im Polarisationsversuch um eine Zehnerpotenz auf extrem niedrige Werte ( $0,0001 \text{ mA/cm}^2$ ), Kurven e und f, Abb. 102.

#### 5.1.6.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche

Der in weniger chloridhaltigen wässrigen Medien gut beständige niedriglegierte Austenit 1.4404 erfährt unbeschichtet aufgrund des passivschichtschädigenden hohen Chloridgehalts in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 starke Spalt- und Lochkorrosion. Diese Korrosion konnte durch die Beschichtung trotz fehlerbehafteter Grundwerkstoffoberfläche (leichte Kratzer) sehr stark vermindert werden. Dies führte zu einem im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff und zum beschichteten 42CrMo4 deutlich verbesserten Korrosionsverhalten.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, dass Fehler in der Beschichtung zu lochkorrosionsähnlichen Bedingungen an der Grundwerkstoffoberfläche führen. Diese führen zu einer Verschärfung der Korrosionsbedingungen durch die Ansäuerung des Elektrolyten in den Löchern (Fehlstellen der Schicht) infolge mangelnden Elektrolytaustauschs und zu Kontaktkorrosion zwischen Schicht und ungeschütztem Grundwerkstoff. Dieses Phänomen konnte beim hochlegierten Austeniten 1.4529 nicht beobachtet werden, obwohl die fehlerbehaftete Grundwerkstoffoberfläche (leicht verkratzt) das Vorhandensein von Fehlern in der Beschichtung wahrscheinlicher machte. Ein Grund dafür könnte sein, dass im Gegensatz zu einer gut leitfähigen Passivschicht, wie im unbeschichteten Zustand, Zirkoniumkarbid aufgrund seines Nichtmetallcharakters nur eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt. Es trat infolge dessen nur geringe Kontaktkorrosion zwischen Schicht und Grundwerkstoff auf, da der dazu nötige Elektronenfluss durch die Schicht behindert war.

So führte die Beschichtung zu einer weiteren Verringerung der Stromdichte auf extrem niedrige Werte, obwohl schon der unbeschichtete 1.4529 keine Korrosionserscheinungen und nur sehr geringe Stromdichten aufwies. Die nicht vorhandenen Korrosionserscheinungen auf der Oberfläche, lassen den Schluss zu, dass die gemessenen Ströme allein auf die Elektrodenreaktionen von im Korrosionsmedium vorhandenen Ionen zurückzuführen sind. So ist beispielsweise oberhalb von etwa  $800 \text{ mV}_H$  mit Sauerstoffabscheidung (Entladung von Hydroxidionen) zu rechnen. Eine minimale Leitfähigkeit der Schicht war demnach vorhanden, denn sonst wäre weder ein Potenzial noch ein Stromfluss messbar gewesen.

Für alle drei untersuchten Grundwerkstoffe konnte eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens aufgrund der Beschichtung festgestellt werden. Für einen hochlegierten Grundwerkstoff ist die Verbesserung nicht sehr groß, jedoch ist hier mit einer deutlichen Verbesserung des Verschleißverhaltens aufgrund der Beschichtung bei gleichzeitig hervorragender Korrosionsbeständigkeit zu rechnen.



### 5.1.7 Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten

Die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten basieren im Gegensatz zu den zuvor untersuchten PVD-Schichten auf Chrom als metallischer Komponente. Sie weisen ebenfalls amorphe Kohlenstoff-Zwischenlagen und eine amorphe Kohlenstoffdecklage auf und besitzen damit einen nahezu identischen Aufbau wie die zuvor untersuchten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten. Einziger Unterschied im Aufbau ist eine zusätzliche Chromkarbonitridschicht zwischen der Chrom-Haftvermittlerschicht und der ersten gradierten Chromkarbidschicht.

#### 5.1.7.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Wie die Stromdichte-Potenzialkurven für dieses Schichtsystem auf plasmanitrierten und vergütetem Grundwerkstoff erkennen lassen, ergaben sich für beide über den gesamten Potenzialbereich sehr niedrige Stromdichten, Abb. 105. Erst bei sehr hohen Potenzialen um 1200 mV<sub>H</sub> kam es zu einer leichten Zunahme der Stromdichte. Vor allem bei plasmanitriertem Grundwerkstoff war die Stromdichte sehr niedrig und lag in einem weiten Bereich unter der des hochlegierten Austeniten 1.4529.

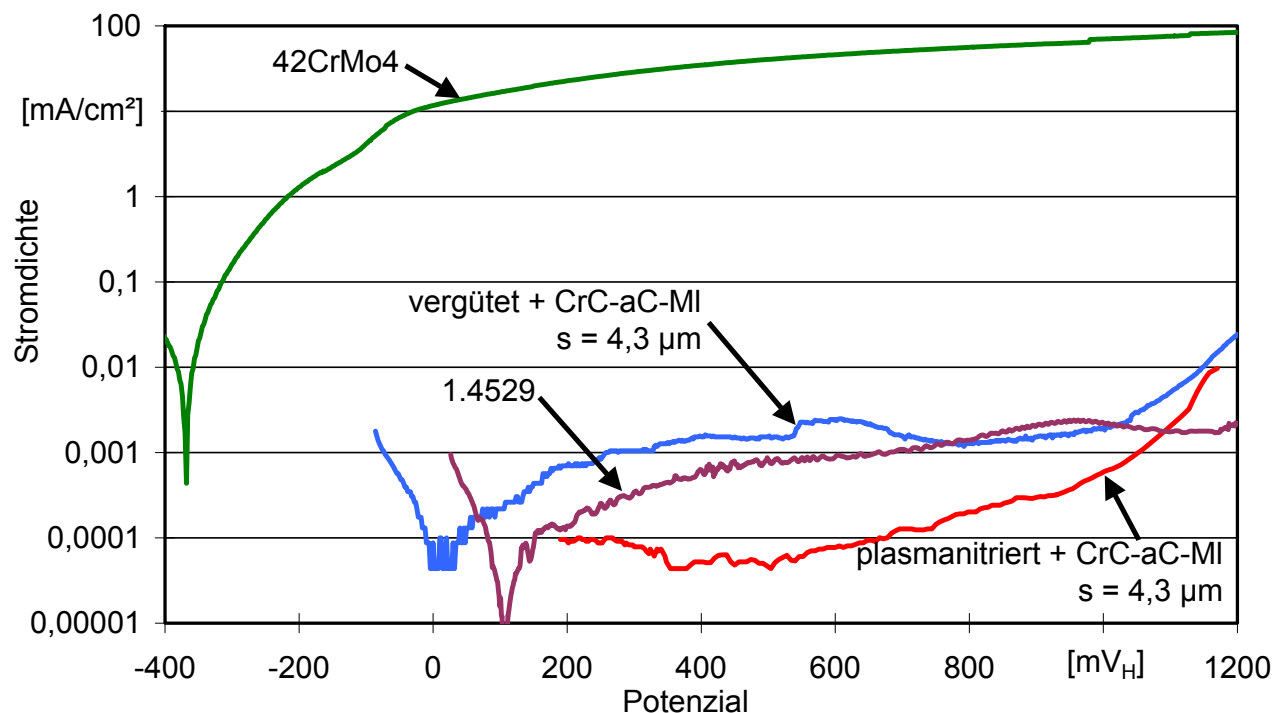


Abb. 105: Stromdichte-Potenzial-Kurven für wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten (Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C)

Nach der Polarisationsversuch sind im Korrosionsbereich der vergüteten Probe einige kleine Korrosionsstellen anhand der typischen Ablagerungen von Korrosionsprodukten zu erkennen, Abb. 106 A. Im Korrosionsbereich der plasmanitrierten Probe ist nur eine einzelne sehr kleine Korrosionsstelle vorhanden, Kreis in Abb. 106 B.

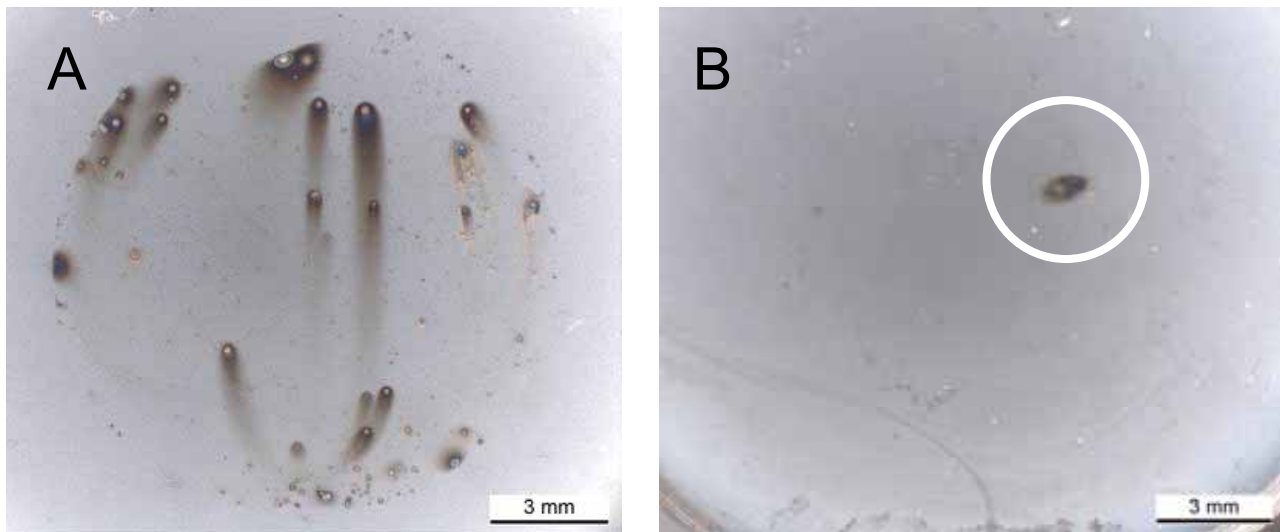


Abb. 106: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten nach dem Versuch, für vergüteten Grundwerkstoff (A) und für plasmanitrierten Grundwerkstoff (B)

Zur genaueren Analyse wurde von einer beschichteten Probe mit plasmanitriertem Grundwerkstoff ein metallografischer Schliff im Korrosionsbereich angefertigt. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Schliffs sind keine Korrosionsstellen aber einige Schichtfehler zu sehen. Zum einen von der Schicht eingeschlossene Chrompartikel, die von dieser fehlerarm überwachsen wurden, Abb. 107 bis Abb. 110. Zum anderen lokal unvollständig beschichtete oder ausgebrochene Bereiche, Stelle 1 Abb. 109 und Stelle 3 Abb. 110. Darüber hinaus ist die mehrlagige Struktur anhand der dunklen Streifen zu erkennen, bei denen es sich gemäß energiedispersiver Elementanalyse um amorphe Kohlenstoff-Zwischenschichten handelt. Im Falle von Stelle 1 Abb. 109 und Stelle 3 Abb. 110 verhinderten diese amorphe Kohlenstoff-Zwischenschichten offensichtlich die Durchgängigkeit der Schichtfehler bis zum Grundwerkstoff.

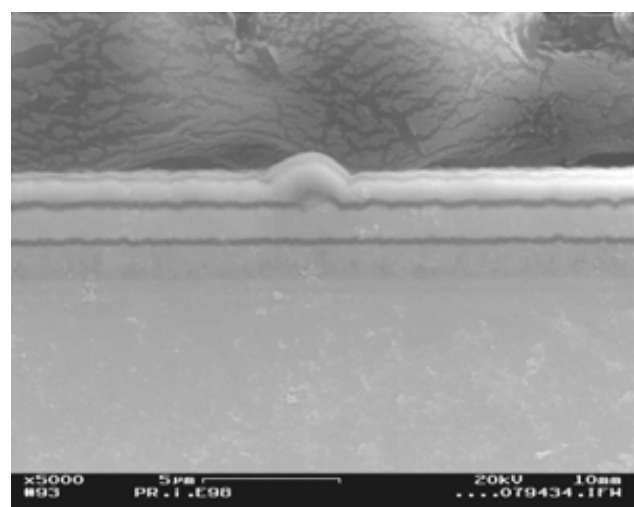
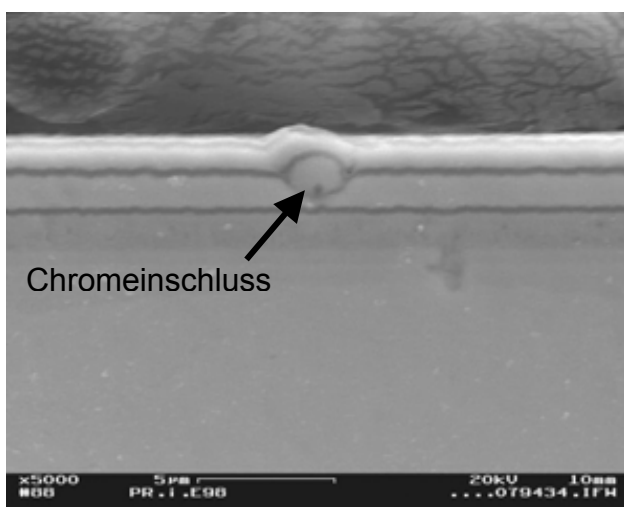


Abb. 107: Chromeinschluss (gemäß EDX)    Abb. 108: Schichtfehler

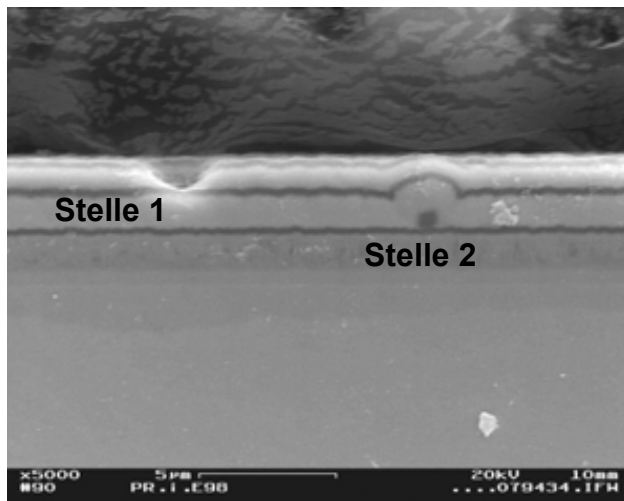


Abb. 109: Stelle 1: Lücke, Stelle 2: Einschluss

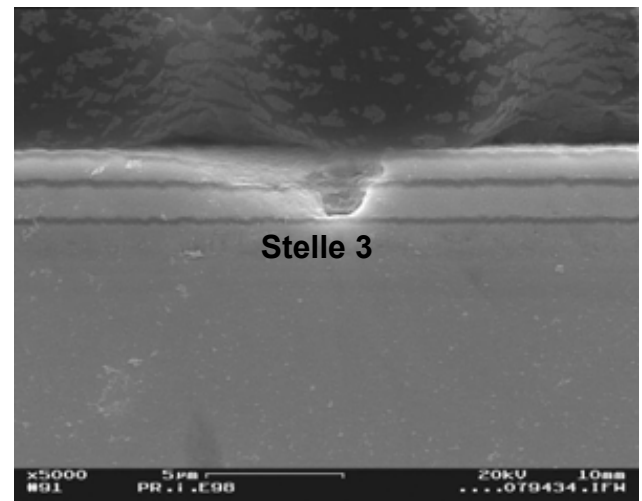


Abb. 110: Partiiell abgeplatzte Schicht

#### 5.1.7.2 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche

Der mit wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten beschichtete 42CrMo4 verhält sich über einen weiten Potenzialbereich wie ein passiver Stahl. Wenn es an Fehlstellen zu Korrosion kommt, dann geschieht dies erst bei sehr hohen Potenzialen (starker elektrochemischer Beanspruchung). Die nach dem Versuch sichtbaren Korrosionsstellen sind klein und führen auch in größerer Anzahl zu keinem starken Anstieg der Stromdichte und damit auch nicht zu starker Korrosion des Grundwerkstoffs.

Im metallografischen Schliff wurden Fehlstellen in der Schicht gefunden, die von der Oberfläche aus nur bis zu den dunkleren amorphen Kohlenstoff-Zwischenschichten reichten. Offensichtlich wirken diese Zwischenschichten als Sperrschichten für Schichtfehler und verhindern eine Durchgängigkeit solcher Fehler bis zum Grundwerkstoff. Da diese im Polarisationsversuch zu einer Korrosion des Grundwerkstoffs führen würde, kann dies als ein Grund für das gute Korrosionsschutzvermögen dieser Schichten angesehen werden.

Darüber hinaus scheint die Schicht eine gute Fehlertoleranz zu besitzen, da unerwünschte Partikel mit nur wenig gestörtem Schichtaufbau in die Schicht eingebaut werden und die Schicht trotz einiger solcher Fehler im Vergleich zu allen bislang vorgestellten Schichten das beste Korrosionsschutzvermögen aufweist.

#### 5.1.8 Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage

Bei diesen Schichten handelt es sich um die am Ende des Vorhabens entwickelten Schichten, in deren Entwicklung die Erfahrungen aus allen vorangegangenen Untersuchungen eingeflossen sind. Sie besitzen einen ähnlichen Aufbau wie die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten, die einen sehr guten Korrosionsschutz für den Grundwerkstoff darstellten. Da die kohlenstoffreichen Zwischenlagen und die Decklage so wie eine größere Schichtdicke für den Korrosionsschutz von Vorteil zu sein schie-

nen, wurden diese Zwischenlagen beibehalten und die Schichtdicke erhöht, in dem vor allem die kohlenstoffreiche Decklage dicker gestaltet wurden. Außerdem wurde die amorphe Kohlenstoff-Decklage zur Verbesserung des Reibungsverhaltens wasserstoffhaltig hergestellt. Dies könnte eventuell auch das Korrosionsverhalten verbessern, da es den amorphen Charakter dieser Lage verstärkt, der aufgrund fehlender Kristallitgrenzen eine für das Korrosionsmedium schwer zu durchdringende fehlerarme Struktur unterstützt. Mit diesen Schichten wurden Polarisationsversuche durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden vorgestellt werden.

### 5.1.8.1 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Die bei diesen Versuchen gemessenen Stromdichten waren so gering, dass die Skalierung des Diagramms nach unten um zwei Zehnerpotenzen erweitert werden musste. Zum Vergleich ist die bislang in den Diagrammen verwendete Untergrenze eingezeichnet, Abb. 111. Der Grund dafür kann eine sehr dichte Struktur der Schichten sein, die keinen Kontakt des Korrosionsmediums zum Grundwerkstoff zulässt, in Kombination mit einem sehr geringen elektrischen Leitwert, der den Elektronenaustausch mit Elektrodenreaktionen an der Schichtoberfläche hemmt.

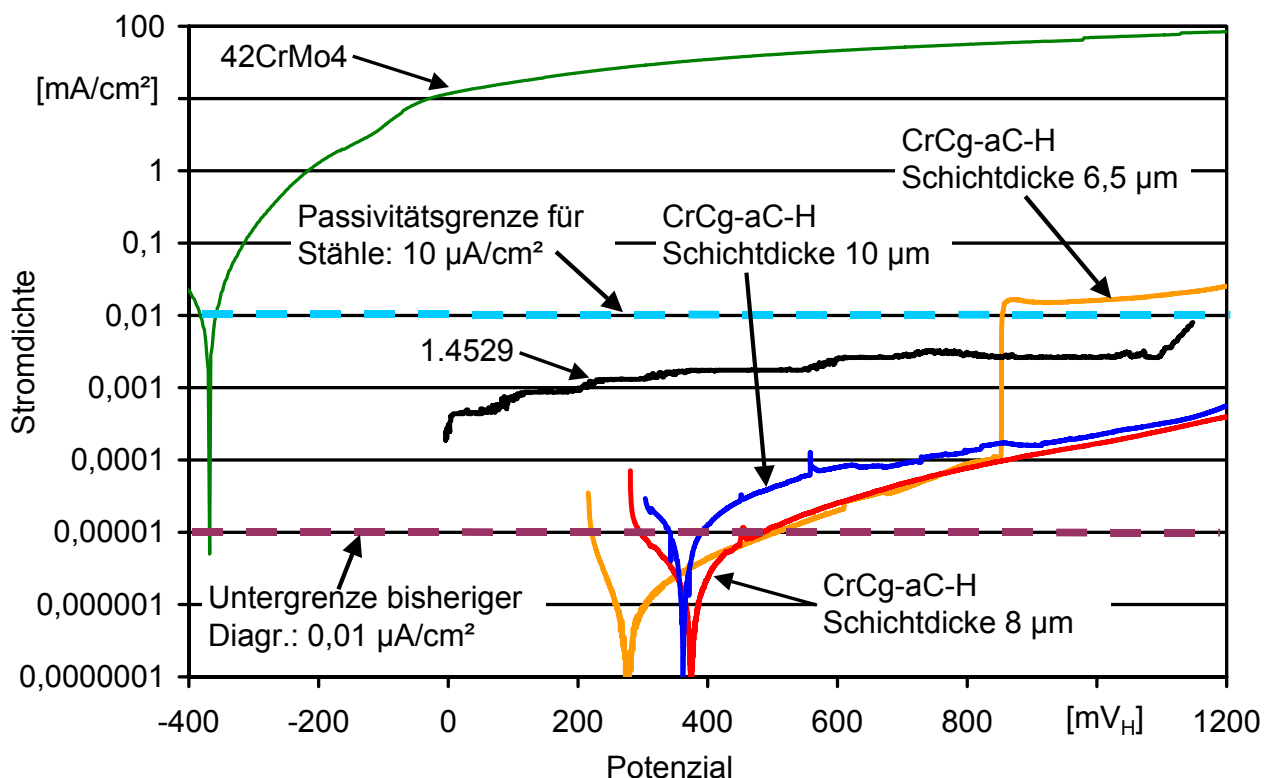


Abb. 111: Stromdichte-Potenzialkurven für wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbid-schichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage (Medium: Künstliches Meerwasser nach DIN 50905,  $30^\circ\text{C}$ )

Die  $8 \mu\text{m}$  und die  $10 \mu\text{m}$  dicke wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbid-schicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage haben ein freies Korrosionspotenzial von etwa  $370 \text{ mV}_H$ . Dies ist der höchste Wert aller untersuchten Schichten und ist ebenfalls ein

Hinweis auf eine sehr dichte Struktur, da dieser Wert deutlich edler ist als der plasma-nitrierten Grundwerkstoffs 42CrMo4, der maximal 100 mV<sub>H</sub> beträgt. Außerdem ist dieser Wert schon sehr nahe am Redox-Potenzial des künstlichem Meerwasser nach DIN 50905, das 600 mV<sub>H</sub> beträgt und den Wert der maximal möglichen Polarisation eines Werkstoffs, ohne eine äußere Spannungsquelle, in diesem Medium darstellt.

Der Stromdichteverlauf über dem Potenzial ist für beide Schichten sehr ähnlich und weist bis zum Ende des Versuchs sehr geringe Stromdichten unter 0,6 µA/cm<sup>2</sup> auf. Dies ist weit unterhalb der für Stähle definierten Passivitätsgrenze von 10 µA/cm<sup>2</sup>, die im Diagramm eingezeichnet ist, Abb. 111. Außerdem ist die Stromdichte um mehr als eine Größenordnung kleiner als die des hochlegierten Austeniten 1.4529. Nach dem Versuch waren bei beiden Schichten keine Korrosionsstellen im Korrosionsbereich festzustellen. Es kam also weder zur Korrosion des Grundwerkstoffs unter der Schicht noch zu einer Korrosion der Schichten selbst.

Demgegenüber wies die dünnste der drei untersuchten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage, die eine Schichtdicke von 6,5 µm besaß, nach dem Versuch eine einzelne kleine Korrosionsstelle auf. Das freie Korrosionspotenzial dieser Schicht lag bei ca. 280 mV<sub>H</sub> und war damit 90 mV unedler als das der beiden dickeren Schichten, Abb. 111. Bis zu einem Potenzial von ca. 850 mV<sub>H</sub> stimmte der Stromdichteverlauf dennoch sehr gut mit dem der beiden anderen Schichten überein. Bei diesem Potenzial stieg die Stromdichte auf Werte knapp oberhalb der für Stähle definierten Passivitätsgrenze an, Abb. 111. Dies markiert wahrscheinlich den Beginn der Korrosion an der einzelnen Korrosionsstelle. Danach blieb sie bis zum Versuchsende nahezu konstant.

#### **5.1.8.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen**

Die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage weisen alle sehr ähnliche Fehlstellen in der Oberfläche auf. Es handelt sich dabei meist um erhabene und lochartige Fehler (Pinholes), Abb. 112 und Abb. 113. Mittels energiedispersiver Elementanalyse kann festgestellt werden, dass diese an keiner der repräsentativ untersuchten Stellen bis zum Grundwerkstoff reichen. In den Fehlstellen wurde stets ein gegenüber der übrigen Oberfläche etwas erhöhter Chromgehalt oder auch nahezu hundertprozentiger Chromgehalt jedoch kein Eisen festgestellt, Abb. 114 und Abb. 115. Dies weist darauf hin, dass die an der Oberfläche sichtbaren Fehlstellen vornehmlich die Kohlenstoff-Decklage oder eventuell noch eine der darunter liegenden chromreichen Lagen der Multilayer-Struktur betreffen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die energiedispersive Elementanalyse ein gewisses Volumen unter der Oberfläche mit analysiert, dessen Größe von der Eindringtiefe des Elektronenstrahls abhängt, die wiederum eine Funktion der verwendeten Beschleunigungsspannung ist. Daher wird auch an der Oberfläche der aus reinem Kohlenstoff bestehenden Decklage Chrom

aus der darunter liegenden Schicht erfasst. Außerdem würde auch schon oberhalb des Grundwerkstoffs Eisen erfasst werden, was nicht der Fall ist.

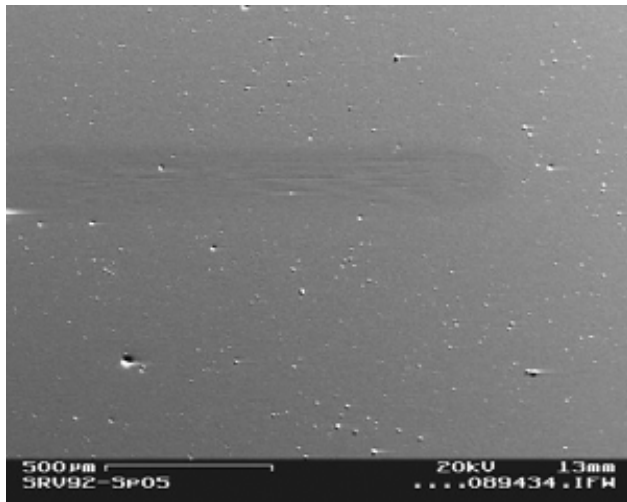


Abb. 112: Oberfläche CrCg-aC-H-MI-10.0

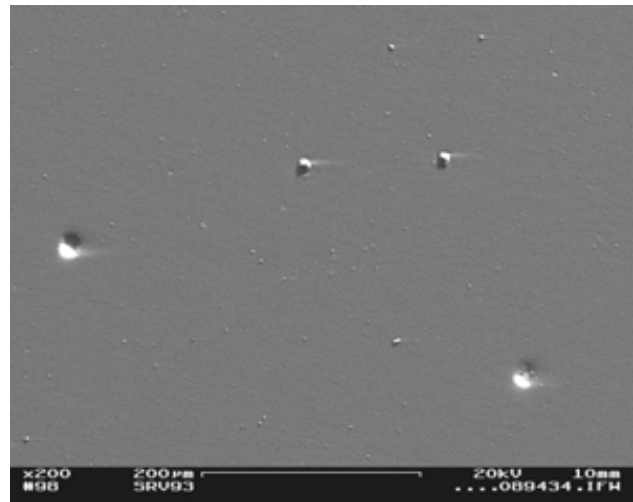


Abb. 113: Oberfläche CrCg-aC-H-MI-6.5

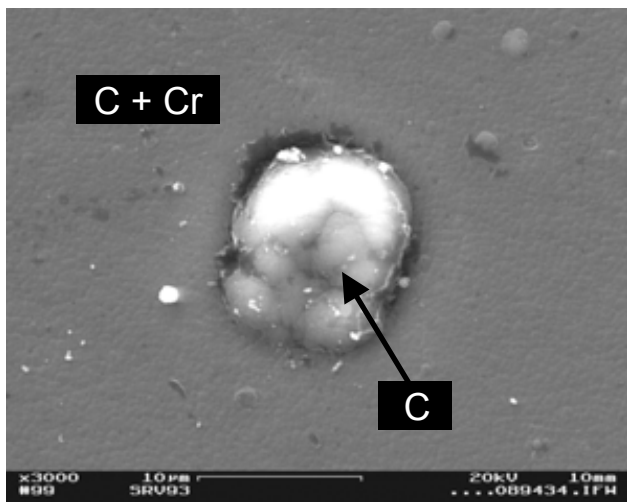


Abb. 114: Fehlstelle CrCg-aC-H-MI-6.5

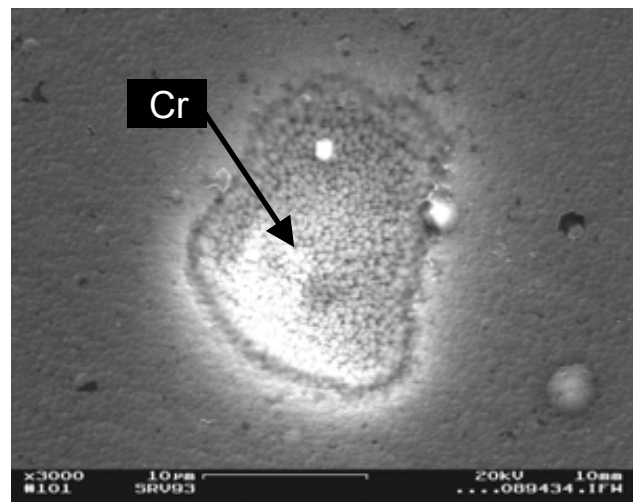


Abb. 115: Fehlstelle CrCg-aC-H-MI-6.5

### 5.1.8.3 Bewertung der Ergebnisse der Polarisationsversuche

Die Ergebnisse der Polarisationsversuche mit drei unterschiedlich dicken wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage lassen auf eine sehr dichte Struktur der Schichten schließen, da die im Versuch gemessenen Stromdichten für alle drei äußerst gering waren. Eine erhöhte Schichtdicke hat trotz der sehr dichten Struktur einen spürbar positiven Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Schichten. So war bei der 6,5 µm dicken Schicht nach dem Polarisationsversuch noch eine einzelne Korrosionsstelle vorhanden, bei der 8 µm und bei der 10 µm dicken Schicht waren dagegen keine Korrosionsstellen festzustellen.

Schon das im Vergleich zu den beiden Schichten mit größerer Schichtdicke niedrigere freie Korrosionspotenzial der 6,5 µm dicken Schicht weist auf eine vorhandene Mikroporosität bzw. auf Fehlstellen in der Schicht hin, da das freie Korrosionspotenzial für poröse

edle Schichten auf unedlem Grundwerkstoff, wie im vorliegenden Fall, stets ein Mischpotenzial aus dem freien Korrosionspotenzial der Schicht und dem des Grundwerkstoffs ist. Dabei kann das Korrosionsmedium durch Mikroporositäten und Fehlstellen zum Grundwerkstoff vordringen. Je größer die Fläche des Grundwerkstoffs, die in Kontakt mit dem Korrosionsmedium steht, im Verhältnis zur Fläche der Schicht ist, desto unedler ist das freie Korrosionspotenzial des Werkstoffverbunds. Der unedle Grundwerkstoff zieht sozusagen das freie Korrosionspotenzial des Werkstoffverbunds mit zunehmender Mikroporosität bzw. Fehlerzahl der Schicht zu sich hin, verschiebt es also zu niedrigeren Werten.

Deswegen ist das sehr edle freie Korrosionspotenzial der 8 µm und der 10 µm dicken Schichten ein Hinweis auf eine sehr dichte Struktur ohne Fehlstellen und mit geringer Mikroporosität. Im Falle der 6,5 µm dicken Schicht ist dagegen von einer größeren Mikroporosität bzw. Fehlerzahl auszugehen. Eine Ursache dafür könnte sein, dass deren Decklage mittels Lichtbogenverdampfens (AIP) und nicht mittels Magnetronsputters eines Kohlenstofftargets in wasserstoffhaltiger Atmosphäre hergestellt wurde. Dies kann sich nachteilig auf das Korrosionsschutzvermögen auswirken, da beim Arc-Verfahren durch den hochenergetischen Lichtbogen nicht nur Material verdampft wird sondern auch Partikel abgesprengt werden, die in die Schicht eingebaut werden und dort Schichtfehler induzieren können. Dieser Effekt überwiegt in diesem Fall offenbar den Vorteil einer dichteren Schichtstruktur aufgrund einer höheren Ionisierungsrate beim Arc-Verfahren.

Dass bei der 6,5 µm dicken Schicht oberflächlich sichtbare Schichtfehler vorhanden waren, wird von der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Schichtoberfläche bestätigt, die viele Fehlstellen erkennen lässt. Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass diese Fehlstellen in den meisten Fällen nicht bis zum Grundwerkstoff reichen. Dies kann auf die Multilayer-Struktur und die „fehlerstoppende“ Wirkung der amorphen Kohlenstoff-Zwischenlagen zurückgeführt werden, die bereits bei den in diesem Schichtbereich gleich aufgebauten wasserstofffreien gradierten Chromkarbidschichten beobachtet wurde.

**Zusammenfassend** kann festgehalten werden, dass die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage unter den gewählten Versuchsbedingungen im Polarisationsversuch als Korrosionsschutz sehr gut geeignet sind. Eine größere Schichtdicke von 8 µm bis 10 µm durch dickere Zwischenlagen bzw. eine dickere Decklage ist dabei einer mittels Lichtbogenverdampfens hergestellten dichteren Decklage bei 6,5 µm Schichtdicke vorzuziehen. Die Stromdichten im Polarisationsversuch waren nochmals geringer als bei den zuvor untersuchten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit 4 µm Schichtdicke. Dies lässt auf eine sehr dichte Struktur der Schichten schließen, die dem Korrosionsmedium den Zutritt zum Grundwerkstoff erschwert. Auch der mit wachsender Schichtdicke zunehmende elektrische Widerstand der an sich schon schlecht leitenden Schicht kann zu den geringen Stromdichten beigetragen haben. Ebenso unterstützt die Multilayer-Struktur das gute

Korrosionsschutzvermögen, in dem sie bis zum Grundwerkstoff durchgängige Fehlstellen verhindert.

## 5.2 Einfluss der Plasmanitrierung auf das Korrosionsverhalten

Bei den im vorigen Kapitel vorgestellten Polarisationsversuchen wurde bereits stellenweise auf die Auswirkungen der Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs auf das Korrosionsverhalten eingegangen, u.a. bei den DLC-Schichten in Kapitel 5.1.4. Im Folgenden soll nun der Einfluss einer Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs auf das Korrosionsverhalten anhand einiger ausgewählter Schichten genauer untersucht werden. Diese Schichten wurden sowohl auf vergütetem als auch auf plasmanitriertem Grundwerkstoff abgeschieden und vergleichend untersucht.

Dazu wurde für jede Schicht sowohl auf plasmanitriertem als auch auf vergütetem Grundwerkstoff für 15 Minuten das freie Korrosionspotenzial gemessen und ausgewertet. Anschließend wurden exemplarisch für eine Schicht die Korrosionsstromdichten im freien Korrosionspotenzial für beide Grundwerkstoffzustände bestimmt und bewertet.

### 5.2.1 Ergebnisse der Messungen des freien Korrosionspotenzials

Es wurde festgestellt, dass sich die freien Korrosionspotenziale für die beiden untersuchten Grundwerkstoffzustände deutlich unterscheiden. So ist der unbeschichtete Grundwerkstoff im plasmanitrierten Zustand um ca. 420 mV edler (positiver) als ohne Plasmanitrierung (vergütet), Abb. 116 links.

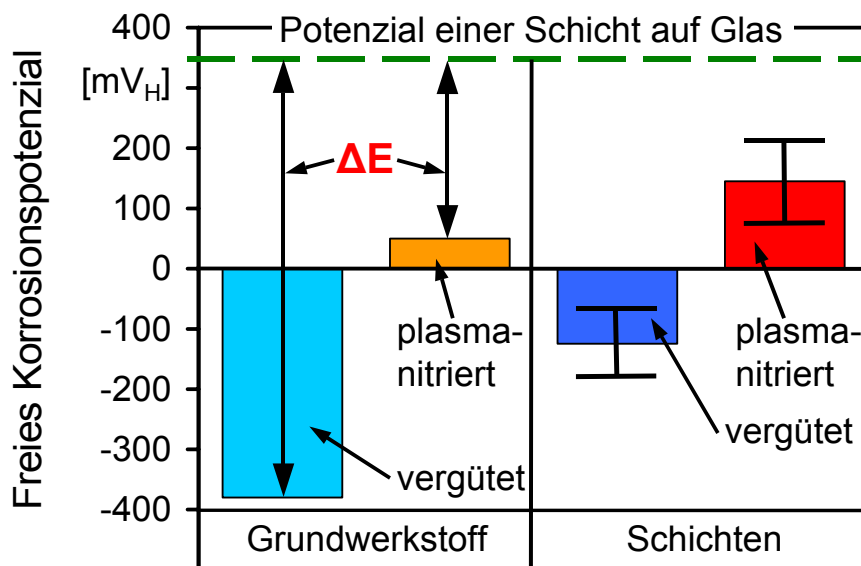


Abb. 116: Freies Korrosionspotenzial für Grundwerkstoff, Schicht (ZrCg-aC-MI) und beschichtete Proben (Mittelwert für je 6 Schichten), Potentialdifferenz  $\Delta E$  zwischen Schicht und Grundwerkstoff

Weiterhin ist in diesem Diagramm exemplarisch das freie Korrosionspotenzial einer Schicht (ZrCg-aC-MI), abgeschieden auf Glas, d.h. ohne Einfluss des Grundwerkstoffs,



eingetragen, Abb. 116 oben. Es ist zu erkennen, dass die Potenzialdifferenz  $\Delta E$  zwischen der Schicht und dem Grundwerkstoff, welche die treibende Kraft für die Kontaktkorrosion zwischen Schichtoberfläche und Grundwerkstoff darstellt, für den plasmanitrierten Grundwerkstoff deutlich geringer ist. Daraus kann geschlossen werden, dass bei Mikroporositäten oder Fehlstellen in der Schicht, die dem Korrosionsmedium Zutritt zum Grundwerkstoff ermöglichen, die Korrosionsgeschwindigkeit infolge der Plasmanitrierung sehr viel geringer ist. Das bedeutet der Werkstoffverbund ist infolge der Plasmanitrierung fehlertoleranter.

Für beschichtete Proben ist ebenfalls festzustellen, dass für alle Schichten auf plasmanitriertem Grundwerkstoff das freie Korrosionspotenzial im Mittel etwa 300 mV edler (positiver) ist als für die gleichen Schichten auf unbehandeltem Grundwerkstoff, Abb. 116.

Außerdem liegt sowohl für den plasmanitrierten als auch für vergüteten Grundwerkstoff das freie Korrosionspotenzial der beschichteten Proben zwischen dem des Grundwerkstoffs und dem der Schicht auf Glas, so dass von einer Mischpotenzialbildung aus dem freien Korrosionspotenzial der Schicht und dem des Grundwerkstoffs ausgegangen werden muss. Daraus kann auf eine bereits im nicht polarisierten Zustand latent vorhandene Mikroporosität der Schichten bzw. durchgängige Schichtfehler geschlossen werden, da erst dadurch eine Mischpotenzialbildung, wie sie hier zu sehen ist, möglich wird. Wären die Schichten vollständig undurchlässig für das Korrosionsmedium könnte sich der Grundwerkstoffzustand nicht auf das freie Korrosionspotenzial auswirken. Dieses würde allein durch die Schicht bestimmt und wäre für beide Grundwerkstoffzustände gleich.

### 5.2.2 Bestimmung der Korrosionsstromdichten

Das edlere (positivere) freie Korrosionspotenzial für die Schichten auf plasmanitriertem 42CrMo4 und die daraus folgende geringere Potenzialdifferenz ist ein erster Hinweis auf eine geringere Korrosionsrate im freien Korrosionspotenzial infolge der Plasmanitrierung. Zur genaueren Analyse kann die Korrosionsstromdichte im freien Korrosionspotenzial betrachtet werden. Diese ist direkt proportional zur Korrosionsrate und kann aus dem Schnittpunkt der anodischen Stromdichte-Potenzialkurve (Auflösungskurve) des Grundwerkstoffs mit der Stromdichte-Potenzialkurve der kathodischen Teilreaktion, die an der Oberfläche der Schicht abläuft, bestimmt werden.

Um dies zu untersuchen wurde eine wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht auf Glas abgeschieden und für den Versuch elektrisch leitend kontaktiert. Für diese Schicht wurde eine kathodische Stromdichte-Potenzialkurve aufgenommen und mit den anodischen Polarisationskurven des unbehandelten und des plasmanitrierten Grundwerkstoffs zum Schnitt gebracht, Kurve a, b und c, Abb. 117. Dies entspricht den Verhältnissen die vorliegen, wenn eine edle fehlerbehaftete Schicht auf einem unedlen Grundwerkstoff aufgebracht ist. Dann läuft die kathodische Teilreaktion (Wasserstoffabscheidung oder Sauerstoffauflösung) vornehmlich an der Oberfläche der edleren Schicht ab und die anodische Teilreaktion (Werkstoffauflösung) betrifft vornehmlich die

Grundwerkstoffoberfläche, dort wo diese Kontakt zum Korrosionsmedium hat, z.B. in Mikroporositäten und Schichtfehlern. Die Schnittpunkte der Kurven stellen bei angenommener gleicher Flächengröße das jeweilige freie Korrosionspotenzial dar, FKP 1 und FKP 2 in Abb. 117.

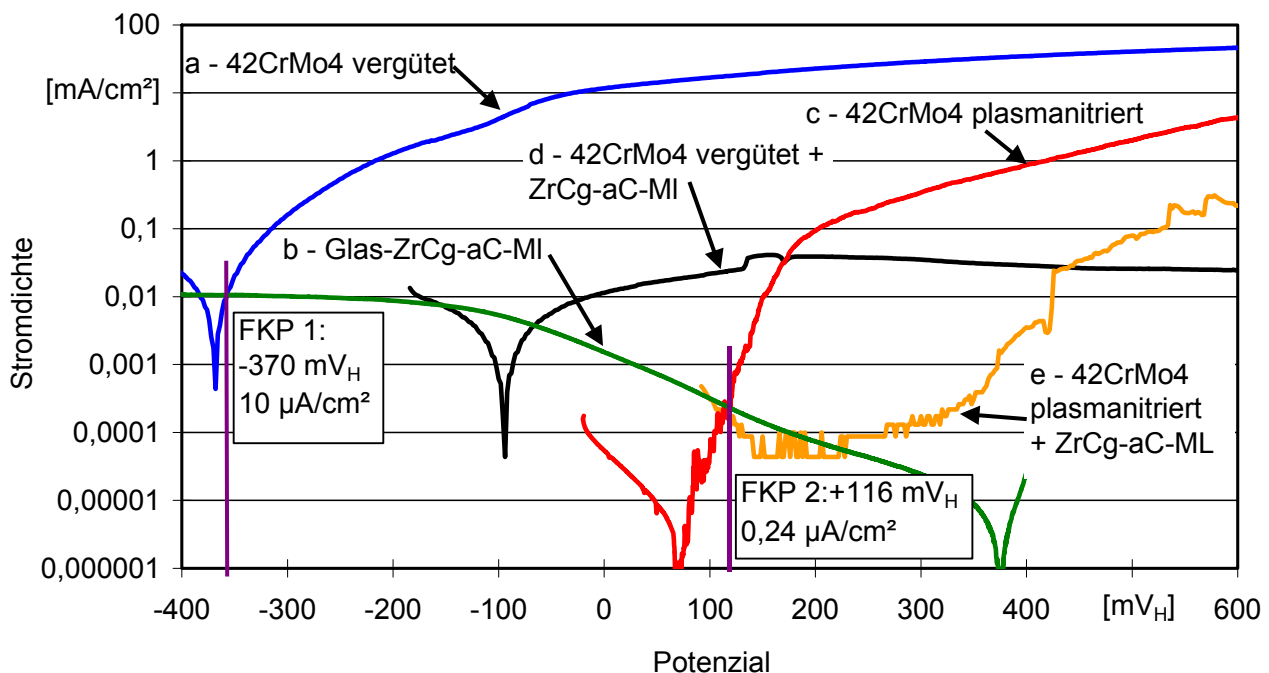


Abb. 117: Stromdichte-Potenzial-Kurven des unbeschichteten Grundwerkstoffs, einer beschichteten Glasprobe sowie des beschichteten Grundwerkstoffs (Medium: künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C)

Die an diesen Stellen abgelesenen Stromdichten von ca.  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei  $-370 \text{ mV}_H$  für den unbehandelten Grundwerkstoff (FKP 1) und ca.  $0,24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei  $+116 \text{ mV}_H$  für den plasmanitrierten Grundwerkstoff (FKP 2) sind die Korrosionsstromdichten im freien Korrosionspotenzial. Damit ist die bestimmte Korrosionsrate, die proportional zur Korrosionsstromdichte ist bei angenommener Flächengleichheit, für den beschichteten unbeschichteten Grundwerkstoff etwa 40 mal so groß wie für den beschichteten plasmanitrierten Grundwerkstoff. Das bedeutet für die hier untersuchten Grundwerkstoffzustände unbeschichtet und plasmanitriert folgt aus einem edleren (positiveren) freien Korrosionspotenzial mit plasmanitriertem Grundwerkstoff eine geringere Korrosionsrate.

Es ist jedoch noch zu berücksichtigen, dass die Oberfläche der Schicht wesentlich größer ist als die mit dem Korrosionsmedium in Kontakt stehende Fläche des Grundwerkstoffs, da besonders im Ausgangszustand nur sehr kleine Fehlstellen in der Schicht vorhanden sind. Ein verändertes Flächenverhältnis kann im Diagramm so dargestellt werden, dass die kathodische Kurve der Schicht parallel nach oben verschoben wird, Abb. 118. Die Verschiebung ist umso größer je größer die Fläche der Schicht im Verhältnis zur Fläche des Grundwerkstoffs ist. Demzufolge liegen die freien Korrosionspotenziale der beschichteten Proben abhängig vom Flächenverhältnis weiter rechts und es ergeben sich in den Fehlstellen höhere Korrosionsstromdichten. Dies wird bestätigt durch die Lage der freien Kor-

rosionspotenziale beschichteter Proben, die edler sind als die theoretisch berechneten Potenziale, Abb. 117. Aufgrund der Parallelverschiebung der kathodischen Kurve nach oben und etwa gleicher Steigung der beiden anodischen Kurven bleibt das Verhältnis der Korrosionsstromdichten von beschichtetem unbehandeltem Grundwerkstoff zu beschichtetem plasmanitriertem Grundwerkstoff ungefähr gleich (Faktor 40).

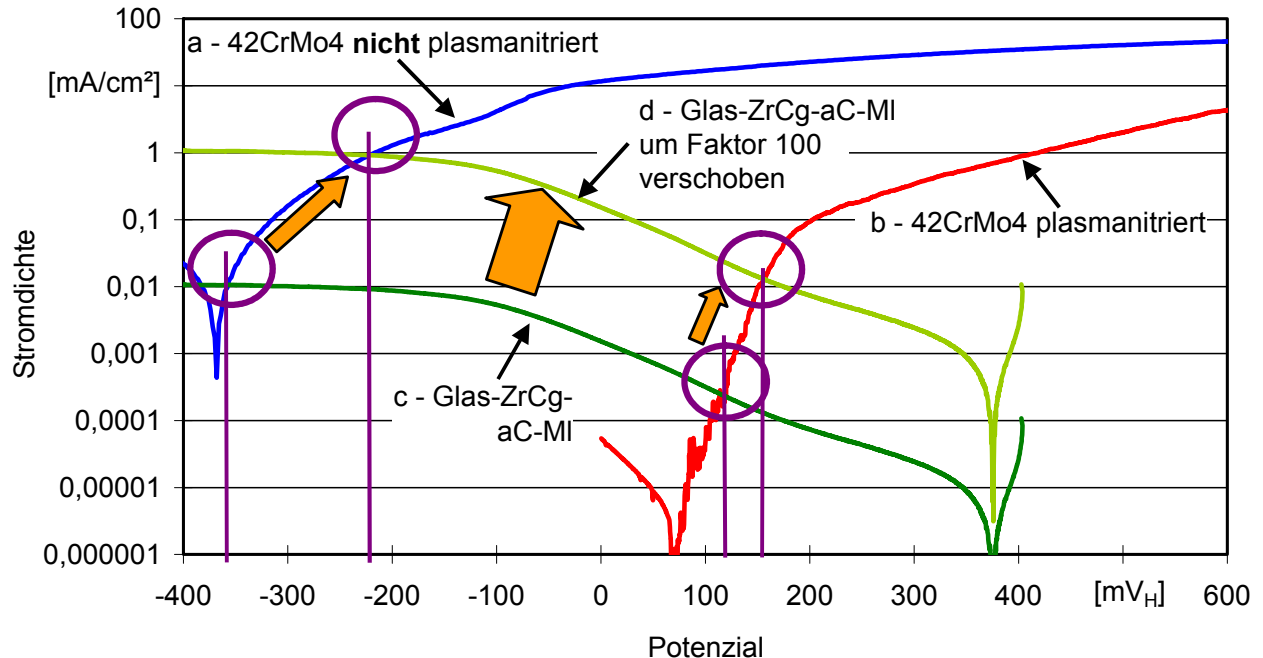


Abb. 118: Beispielhafte Verschiebung der kathodischen Kurve aufgrund eines angenommenen Flächenverhältnis von 100:1 (Schicht : Grundwerkstoff)

### 5.2.3 Bewertung des Einflusses der Plasmanitrierung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs sich positiv auf das Korrosionsverhalten PVD-beschichteter Proben auswirkt. Das freie Korrosionspotenzial des Grundwerkstoffs war mit Plasmanitrierung deutlich edler (positiver) als ohne. Die daraus folgende geringere treibende Potenzialdifferenz für Kontaktkorrosion zwischen Schichtoberfläche und Grundwerkstoff verbessert die Fehlertoleranz der Schichten. Das bedeutet im Falle von Schichtfehlern oder Mikroporosität ist die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Plasmanitrierung geringer.

Die exemplarische Bestimmung der Korrosionsstromdichten im freien Korrosionspotenzial aus kathodischer und anodischer Teilstromdichtekurve ergab, dass außerdem für den beschichteten plasmanitrierten 42CrMo4 deutlich geringere Korrosionsraten zu erwarten sind als für den beschichteten unbehandelten 42CrMo4. Als Ursache dafür ist die alkalisierende Wirkung des Stickstoffs ( $\text{N} + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \Rightarrow \text{NH}_4^+$ ) anzusehen. Diese erhöht oberflächennah den pH-Wert des Korrosionsmediums, wodurch das freie Korrosionspotenzial edler wird und die Korrosionsstromdichten abnehmen. So wurde in Versuchen mit unbehandeltem 42CrMo4 in alkalischer Natronlauge mit einem pH-Wert  $> 10$  ein passives Werkstoffverhalten mit einem um 300 mV edleren freien Korrosionspotenzial beobachtet.

Der bei den untersuchten Werkstoffverbunden durchgängig festgestellte Unterschied im freien Korrosionspotenzial zwischen unbehandeltem und plasmanitriertem Grundwerkstoff lässt weiterhin den Schluss zu, dass es zumindest eine latent vorhandene Mikroporosität der Schichten gibt. Denn wären die Schichten vollständig undurchlässig für das Korrosionsmedium könnte sich der Grundwerkstoffzustand nicht auf das freie Korrosionspotenzial auswirken. Dieses würde allein durch die Schicht bestimmt und wäre für beide Grundwerkstoffzustände gleich.

### 5.3 Flächenverhältnis im Polarisationsversuch

Es hat sich gezeigt, dass die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Schichten selbst nicht korrodieren, da sie in wässrigen Medien chemisch inert sind. Die bei Stromdichte-Potenzialkurven für die Schicht allein (auf Glas abgeschieden) gemessenen Ströme sind äußerst gering und im Verhältnis zu den durch die Auflösung des Grundwerkstoffs bedingten wesentlich höheren Strömen vernachlässigbar. Es findet eine Korrosion des Grundwerkstoffs in Fehlstellen der Schicht statt, durch die der Elektrolyt Zugang zum Grundwerkstoff erlangt. Die dadurch entstehenden Löcher in der Schicht (Korrosionsstellen) nehmen mit zunehmender Dauer und steigender Polarisierung während des Stromdichte-Potenzialkurven-Versuchs an Größe und/oder Anzahl zu. Der gesamte Stromfluss erfolgt über die in den Löchern freigelegte Grundwerkstoffoberfläche. Im folgenden soll ein Kennwert definiert werden, der dem soeben dargelegten Sachverhalten Rechnung trägt.

Die Berechnung der zur vergleichenden Auswertung von Stromdichte-Potenzialkurven herangezogenen Stromdichte geschieht, indem der gemessene Strom durch die Nennfläche (die mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Probenoberfläche), die durch den Probenhalter vorgegeben ist, dividiert wird. Diese kann somit auch als Nenn-Stromdichte bezeichnet werden, Gl. 5.2.3-1.

$$i_{\text{Nenn}} = \frac{I_{\text{gemessen}}}{A_{\text{Nenn}}} \quad \text{Gl. 5.2.3-1}$$

Die tatsächliche Stromdichte in den Fehlstellen beschichteter Proben kann ohne weiteres nicht ermittelt werden, da die real korrodierende Fläche ( $A_{\text{frei\_korrodierend}}$ ) unbekannt ist. Wird die reale Stromdichte in den Fehlstellen ( $i_{\text{real-beschichtet}}$ ) bei einem bestimmten Potenzial jedoch als charakteristisch für den Werkstoff im untersuchten Elektrolyten angesehen, so kann sie gleich der bei unbeschichtetem Grundwerkstoff gemessenen Stromdichte ( $i_{\text{real-unbeschichtet}}$ ) gesetzt werden, Gl. 5.2.3-2.

$$i_{\text{real-unbeschichtet}} = i_{\text{real-beschichtet}} \quad \text{Gl. 5.2.3-2}$$

Dies ist dann der Fall wenn eine Veränderung des Elektrolyten in den Löchern durch die Korrosionsreaktionen sowie Transportbehinderungen der Ionen zum Grundwerkstoff in den Löchern und von diesen weg vernachlässigt werden. Dies wird für die folgenden Überlegungen bei hinreichender Lochgröße als gegeben vorausgesetzt.

Da der Grundwerkstoff 42CrMo4 selbst im künstlichen Meerwasser nach DIN 50905 flächig korrodiert, ergibt für diesen die Berechnung der Nenn-Stromdichte aus gemessenem Strom ( $I_{\text{unbeschichtet}}$ ) und Nennfläche ( $A_{\text{Nenn}}$ ) die tatsächlich an der Probenoberfläche vorhandene Stromdichte ( $i_{\text{real-unbeschichtet}}$ ), Gl. 5.2.3-3.

$$i_{\text{real-unbeschichtet}} = \frac{I_{\text{unbeschichtet}}}{A_{\text{Nenn}}} \quad \text{Gl. 5.2.3-3}$$

Für den beschichteten Grundwerkstoff müsste die real vorhandene Stromdichte aus dem gemessenen Strom ( $I_{\text{beschichtet}}$ ) und der freigelegten korrodierenden Grundwerkstoffoberflächen in den Löcher ( $A_{\text{frei_korrodiierend}}$ ), die wie gesagt unbekannt ist, berechnet werden, Gl. 5.2.3-4.

$$i_{\text{real-beschichtet}} = \frac{I_{\text{beschichtet}}}{A_{\text{frei_korrodiierend}}} \quad \text{Gl. 5.2.3-4}$$

Werden Gl. 5.2.3-3 und Gl. 5.2.3-4 in Gl. 5.2.3-2 eingesetzt ergibt sich das **Flächenverhältnis** der freigelegten korrodierenden Grundwerkstoffoberfläche im beschichteten Fall zur gesamten mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Probenoberfläche ( $A_{\text{Nenn}}$ ), Gl. 5.2.3-5.

$$\frac{A_{\text{frei_korrodiierend}}}{A_{\text{Nenn}}} = \frac{I_{\text{beschichtet}}}{I_{\text{unbeschichtet}}} \quad \text{Gl. 5.2.3-5}$$

Damit kann die durch Korrosion freigelegte Grundwerkstoffoberfläche einer beschichteten Probe näherungsweise in Prozent der Nennfläche berechnet werden.

Das **Flächenverhältnis** ist vom Potenzial abhängig und kann für jede untersuchte Schicht auf dem **gleichen Grundwerkstoff** als Funktion des Potenzials angegeben werden. Für eine vergleichende Bewertung der untersuchten Werkstoffverbunde kann ein bestimmtes Potenzial, z.B. das Redox-Potenzial der Versuchslösung, das die maximal mögliche Polarisierung ohne äußere Spannungsquelle im Elektrolyten angibt, gewählt und das Flächenverhältnis bei diesem Potenzial als Kennwert definiert werden. Das Redox-Potenzial von künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C beträgt etwa 600 mV<sub>H</sub>. Eine andere Möglichkeit zur Definition eines Kennwertes ist die Mittelung des Flächenverhältnisses über den gesamten untersuchten Potenzialbereich bis 1200 mV<sub>H</sub>. Dies erscheint jedoch aufgrund der ab etwa 800 mV<sub>H</sub> überlagerten Sauerstoffentwicklung als weniger sinnvoll.

So wird für die vorliegenden Versuchsbedingungen von Stromdichte-Potenzialkurven in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bei 30 °C für Schichten auf Vergütungsstahl 42CrMo4 das **Flächenverhältnis bis 600 mV<sub>H</sub>** als Kennwert für die Korrosionsschutzfähigkeit der untersuchten Schichten definiert.

Zur Berechnung wurde in 100 mV-Schritten beginnend mit dem freien Korrosionspotenzial jeweils das Verhältnis der bei der Probe gemessenen Stromdichte zur Referenzstromdichte, von 42CrMo4 bei dem entsprechenden Potenzial, bestimmt. Dann wurde der Mittelwert

über alle so ermittelten Werte zwischen dem freien Korrosionspotenzial und dem Redox-Potenzial ( $600 \text{ mV}_H$ ) berechnet. Diese Werte ergeben in einem Diagramm mit logarithmischer Skalierung in Prozent aufgetragen ein Ranking der untersuchten Schichten, Abb. 119. Nach diesem Ranking wurde der beste Korrosionsschutz durch die wasserstofffreie Multilayer-Chromkarbidschicht erreicht, 1. Abb. 119. Einen gleichwertigen Korrosionsschutz bot die ähnlich aufgebaute wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage, 2. Abb. 119. Die DLC-Schicht mit  $5,2 \mu\text{m}$  Schichtdicke und die gradiert Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht wiesen etwas höhere Werte auf, Zeile 3 und 4, Tab. 2. Die wasserstofffreie gradierte Zirkoniumkarbidschicht lag im Mittelfeld des Rankings, 5. Abb. 119. Das Korrosionsschutzvermögen der übrigen drei Schichten ist gemäß der hier dargestellten Werte deutlich schlechter, 6. bis 8. Abb. 119.

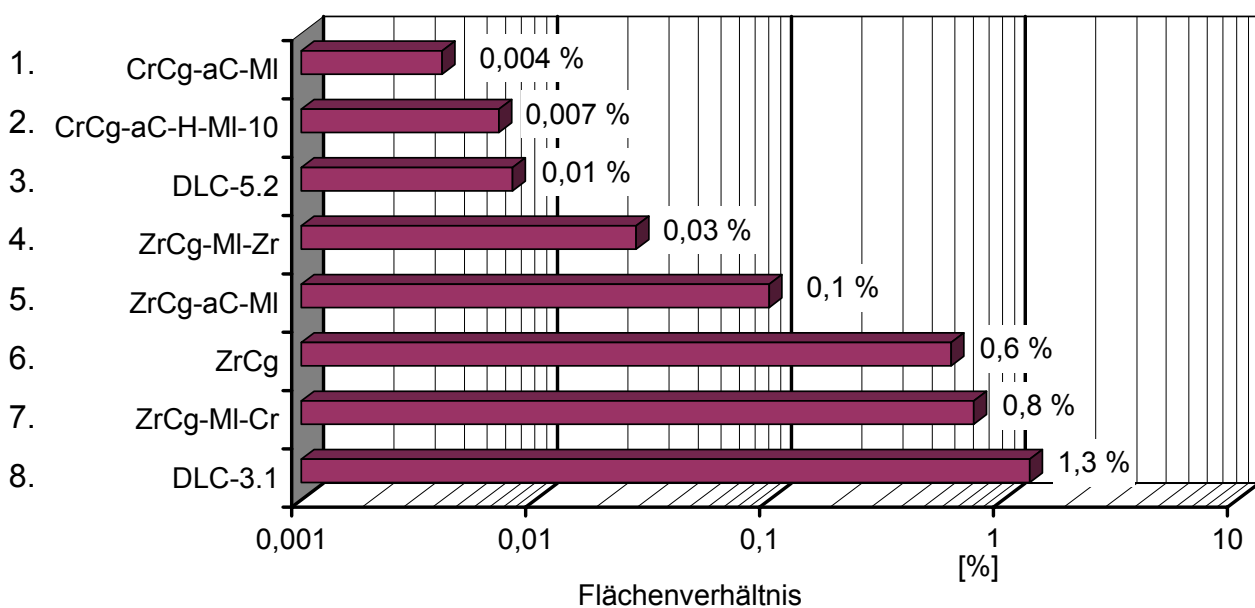


Abb. 119: Mittelwerte des Flächenverhältnisses ( $A_{\text{frei\_korrodierend}}/A_{\text{Nenn}}$ ) bis  $600 \text{ mV}_H$

## 5.4 Zusammenfassung Korrosionsversuche

Grundsätzlich kann für alle untersuchten Schichten festgestellt werden, dass sie unter den gewählten Versuchsbedingungen selbst nicht korrodieren. Aufgrund des Nichtmetallcharakters des Chromkarbids und des Zirkoniumkarbids sowie des Kohlenstoffs, die Hauptbestandteile der Schichten sind, lösen sie sich nicht elektrochemisch auf.

Der **Versagensmechanismus** war daher für alle Werkstoffverbunde ähnlich. Durch Mikroporositäten und Schichtfehler, die zum Teil mittels Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen und in manchen Fällen auf Grundwerkstofffehler zurückgeführt werden konnten, drang Korrosionsmedium bis zum Grundwerkstoff vor. Dort kam es zur Korrosion unter der Schicht. Dies führte bei guter Haftung und Kohäsion der Schicht zum Fortschritt der Korrosion unter der Schicht und zum Einbrechen der Schicht in größer und tiefer werdende Löcher im Grundwerkstoff. Voluminöse Korrosionsprodukte ließen die Schicht zum Teil aber auch vom Grundwerkstoff abplatzen (Pustelbildung). In diesem Fall beschleunigte eine schlechte Haftung den Korrosionsfortschritt. Eine großflächige Enthftung konnte jedoch bei keiner der untersuchten Schichten beobachtet werden.

Eine **Multilayer-Struktur** der Schichten erwies sich als vorteilhaft für das Korrosionsschutzvermögen und bewirkte weniger Korrosionsstellen und geringere Stromdichten im Polarisationsversuch. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass eine Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs die Korrosionsstromdichten im freien Korrosionspotenzial verringert und ein insgesamt verbessertes Korrosionsverhalten des Werkstoffverbunds bewirkt.

Insgesamt wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen mit den wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten für den 42CrMo4 eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens aber kein optimaler Korrosionsschutz erreicht. Wobei als optimal kein Auftreten von Korrosionsstellen nach dem Polarisationsversuch und sehr geringe Stromdichten während desselben angesehen werden.

Mit der Entwicklung von **wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten** mit amorphen wasserstofffreien Kohlenstoffzwischenlagen wurden im Polarisationsversuch sehr geringe Stromdichten und sehr wenige Korrosionsstellen möglich. Als Grund für die guten Versuchsergebnisse dieser Schichten konnten zum einen die kohlenstoffreichen Zwischenlagen ermittelt werden, die durchgängige Schichtfehler verhinderten. Zum anderen war die „Fehlertoleranz“ der Schichten sehr gut. Dies machte sich durch den störungsarmen Einbau von Partikeln in die Schicht bemerkbar.

Das unter den gewählten Versuchsbedingungen beste Korrosionsschutzvermögen wiesen **wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage** und Schichtdicken von 6,5 µm, 8 µm und 10 µm auf. Diese waren eine Weiterentwicklung der zuvor entwickelten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten und unterschieden sich hauptsächlich durch eine dickere wasser-

stoffhaltige Kohlenstoff-Decklage von diesen. Durch die wasserstoffhaltige Decklage sollte vornehmlich das Reibungs- und Verschleißverhalten verbessert werden bei gleich gutem oder besserem Korrosionsschutzvermögen. Tatsächlich waren ab einer Schichtdicke von 8 µm nach dem Polarisationsversuch keine Korrosionsstellen mehr festzustellen und die Stromdichten während des Versuchs waren sehr gering. Auch bei diesen Schichten verhinderten die amorphen Kohlenstoff-Zwischenlagen durchgängige Schichtfehler. Außerdem besaßen sie eine vergleichbar gute Fehlertoleranz, wie die Vorgängerschichten. Darüber hinaus machte sich die große Schichtdicke bei gleichzeitig sehr guter Haftung und Kohäsion positiv bemerkbar. Daher wurde die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 10 µm Schichtdicke für weitere Untersuchungen unter Erosions-Korrosions-Beanspruchung im Pumpendemonstrator ausgewählt.

Außer den vorgestellten Werkstoffverbunden mit 42CrMo4 als Grundwerkstoff wurden auch Stichversuche zur **Beschichtung höher legierter rost- und säurebeständiger Stähle** durchgeführt. Solche an sich schon korrosionsbeständigen Grundwerkstoffe bieten die Möglichkeit durch die Schicht im Wesentlichen das Verschleißverhalten zu verbessern und durch den Grundwerkstoff die Korrosionsbeständigkeit des gesamten Werkstoffverbunds sicherzustellen. Zu klären war, ob die Beschichtung nicht eventuell aufgrund von Lochkorrosion durch Schichtfehler, das Korrosionsverhalten verschlechtert. Für den 17 % Chrom und 12 % Nickel enthaltenden 1.4404, der unbeschichtet unter Lochkorrosion litt, wurde durch die Beschichtung eine deutliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens erreicht. Bei dem an sich schon beständigen Vollausteniten 1.4529 mit 25 % Nickel und 20 % Chrom war keine Verschlechterung des Korrosionsverhaltens feststellbar. Hier bewirkte die Beschichtung eine weitere Verringerung der Stromdichten im Polarisationsversuch.

Für die **industriellen DLC-Schichten** wurde vor allem auf plasmanitriertem Grundwerkstoff ein gutes Korrosionsschutzvermögen im Polarisationsversuch beobachtet. Als eine Ursache für zum Teil vorhandene Korrosionsstellen nach den Polarisationsversuchen konnten Grundwerkstofffehler ermittelt werden. Das insgesamt beste Korrosionsschutzvermögen der untersuchten DLC-Schichten wies eine einlagige siliziumdotierte DLC-Schicht auf plasmanitriertem Grundwerkstoff auf.

Die **Plasmanitrierung des Grundwerkstoffs** wirkte sich bei allen Schichten positiv auf das Korrosionsverhalten aus. Das freie Korrosionspotenzial des Grundwerkstoffs war mit Plasmanitrierung deutlich edler (positiver) als ohne. Die daraus folgende geringere treibende Potenzialdifferenz für Kontaktkorrosion zwischen Schichtoberfläche und Grundwerkstoff verbesserte die Fehlertoleranz der Schichten. Das bedeutet im Falle von Schichtfehlern oder Mikroporosität ist die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Plasmanitrierung geringer. Eine Ursache dafür kann die alkalisierende Wirkung des Stickstoffs und die bessere Haftung auf plasmanitriertem 42CrMo4 sein.



---

Zum Abschluss sei noch angemerkt, dass die Diffusion des Korrosionsmediums durch die Schicht bis zum Grundwerkstoff, die bei diesen Schichten die Ursache für die Korrosionsschädigung ist, ein zeitabhängiger Prozess ist. Dies hat zur Folge, dass auch bei Schichten, die in den Polarisationsversuchen (Dauer ca. 1,5 h) sehr geringe Stromdichten und keine Korrosionsstellen aufweisen, nach längerem Einwirken eines Korrosionsmediums eine Korrosion des Grundwerkstoffs auftreten kann. Dieser Sachverhalt kann mit den in Kapitel 7 vorgestellten **Erosions-Korrosions-Versuchen im Pumpendemonstrator** untersucht werden, die ca. 40 h dauern. Für zukünftige Untersuchungen zur Weiterentwicklung und Verbesserung der bereits sehr guten Schichten ist auch der Einsatz anderer Korrosions-Messmethoden, die eine Untersuchung des Korrosionsfortschritts über einen längeren Zeitraum ermöglichen, wie dies z.B. bei der Impedanzspektroskopie möglich ist, in Betracht zu ziehen.

## 6 Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche

Der Einsatz PVD-beschichteter Werkstoffe in Pumpen, wie der im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Werkstoffverbunde gemäß Kapitel 0, kann unter verschiedenen Aspekten erfolgen. Zum einen können mit Strömung beaufschlagte Oberflächen PVD-beschichtet werden. Bei Anwesenheit von Partikeln in der Strömung kann es dann zu korrosiv-erosivem Verschleiß kommen. Zum anderen können aber auch mediumsge-schmierte Reibkontakte, wie z.B. Gleitlager oder Gleitringdichtungen, als PVD-beschichtete Bauteile ausgeführt werden. In diesem Fall stellen besonders Betriebsstö-rungen, die einen Mangel an schmierendem Medium herbeiführen, eine hohe Beanspru-chung dar, der die eingesetzten Werkstoffverbunde widerstehen müssen. Unter diesem Aspekt sind die Reibungs- und Verschleißseigenschaften der Werkstoffverbunde bei unter-schiedlichen Umgebungsbedingungen und der Einfluss ihrer Struktur und Zusammenset-zung auf eben diese von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden daher Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche zur grundlegenden Charakterisierung des Reibungs- und Verschleißverhaltens der Werkstoff-verbunde durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf Reib-wert und Verschleiß PVD-beschichteter Proben im Kontakt mit verschiedenen Gegenkör-permaterialien (Kugeln) untersucht. Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersu-chungen an ausgewählten Werkstoffverbunde dargelegt.

### 6.1 Untersuchung des Verschleißmechanismus

Anhand einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke soll im folgenden geklärt werden wie sich eine Erhöhung der Last auf Reibwert und Verschleiß auswirkt sowie auf welche Art es zum Versagen der Schicht kommt (Verschleißmechanismus). Dazu wurden zunächst Versuche über standardmäßige 100.000 Zyklen bei verschiedenen Lasten durchgeführt. Dann wurden bei einer Last, bei der es zu einem charakteristischen Verlauf des Reibwerts über der Zyklenzahl kam, Kurzzeitversuche durchgeführt. Diese wurden zu unterschiedlichen Zeiten abgebrochen. Die verschiedenen Fortschrittsstufen der Schädigung wurden mittels Rasterelektronenmikroskop anhand der Verschleißspuren dieser Versuche genauer analysiert, um so den Verschleißmechanismus zu klären

#### 6.1.1 Versuche über 100.000 Zyklen

Die folgenden Versuche über 100.000 Zyklen wurden bei 50 % r.F. (relativer Luftfeuchtig-keit) und mit einer Siliziumnitridkugel als Gegenkörper durchgeführt. Anhand der Reib-wertverläufe, die den während des Versuchs gemessenen Reibwert über der Zyklenzahl darstellen, ist zu erkennen, dass der Reibwert mit steigender Last stark abnimmt. Bei 2 N Last liegt er noch bei etwa 0,8, bei 20 N Last ist er auf etwa 0,2 abgefallen, Abb. 120.

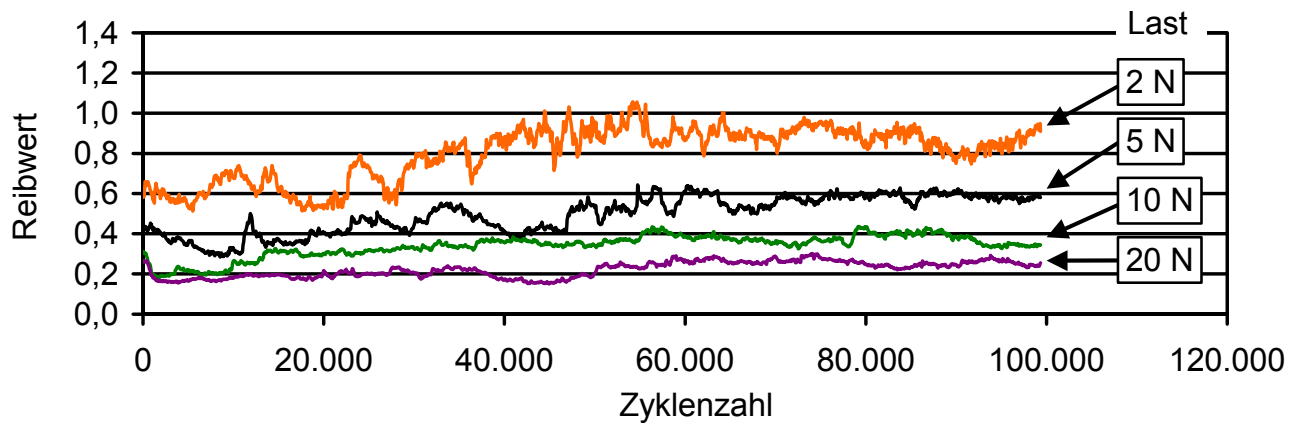


Abb. 120: Reibwertverläufe einfach gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit ca. 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg-Ref), bei 50 % r.F., 30 °C, mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel

Um die Ursache dafür zu ermitteln ist es hilfreich zunächst einen Blick auf die unbeanspruchte Schichtoberfläche zu werfen. Hier sind neben knollenartigen Schichtfehlern deutlich Schleifriefen (feine Linien/Kratzer) in der Schicht zu erkennen, Abb. 121. Jedoch wird bei Begutachtung eines teilweise abgeplatzten Bereichs, in dem der Grundwerkstoff freiliegt, deutlich, dass diese Schleifriefen von der Endbearbeitung des Grundwerkstoff stammen (polieren) und nicht durch eine mechanische Beanspruchung der Schicht selbst entstanden, Abb. 122. Die auf der Aufnahme markierte Schleifriefe in der Schicht setzt sich auf dem Grundwerkstoff nahtlos fort. Sie hat also ihren Ursprung im Grundwerkstoff und wird von der Schicht 1:1 abgebildet. In der sehr dünnen nur etwa 2,7  $\mu\text{m}$  tiefen Verschleißspur des Versuchs bei 2 N sind diese Schleifriefen noch dünn zu sehen, Abb. 123. Die nur 0,5  $\mu\text{m}$  tiefere Verschleißspur des Versuchs bei 5 N weist keine sichtbaren Schleifriefen mehr auf, Abb. 124.

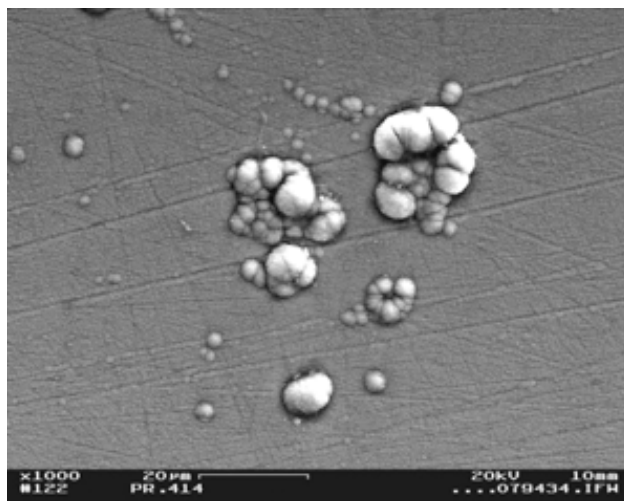


Abb. 121: Unbeanspruchte Oberfläche (ZrCg-Ref)

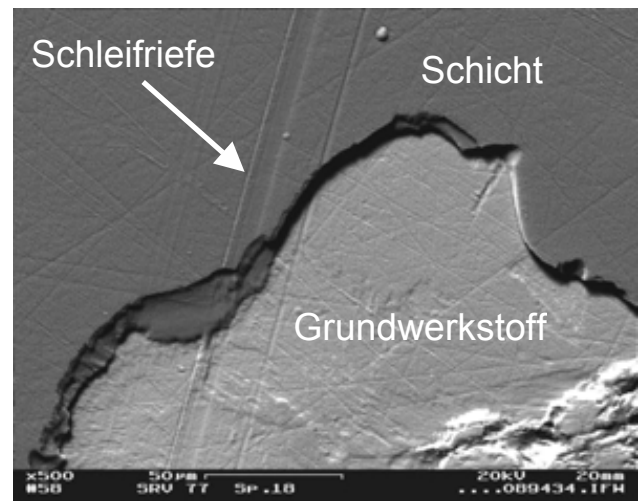


Abb. 122: Oberflächenkratzer an einem Schichtausbruch (ZrCg-Ref)

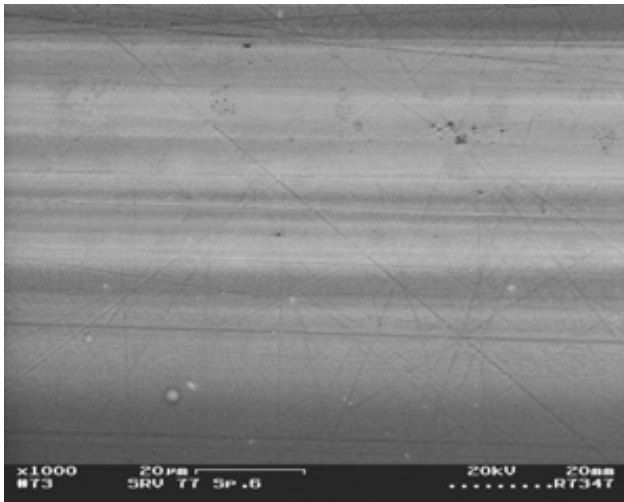


Abb. 123: ZrCg-Ref, 100.000 Zyklen, 2 N

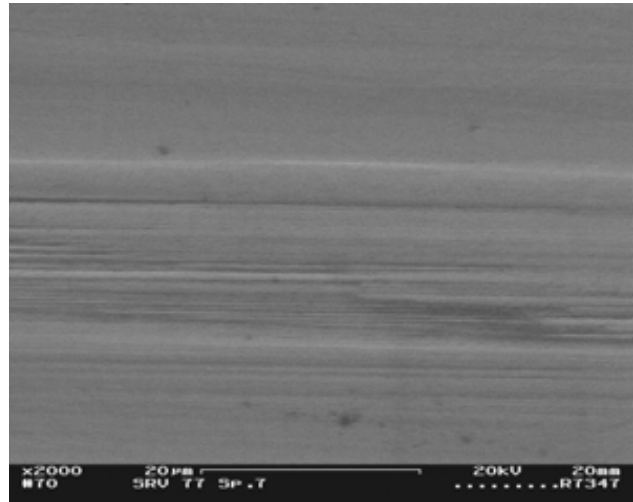


Abb. 124: ZrCg-Ref, 100.000 Zyklen, 5 N

Als Ursache für den mit steigender Last abnehmenden Reibwert kann zum einen eine stärkere Einebnung der Schicht bei höherer Last in Frage kommen. Die Schleifriefen und andere Unebenheiten der Oberfläche führen dabei übertrieben dargestellt zu einer Verzahnung der im Reibkontakt stehenden Flächen. Diese ist um so stärker je rauer die Oberflächen sind. Infolgedessen nimmt dieser Effekt mit zunehmender Einebnung der Oberfläche ab. Die Einebnung ist wiederum umso stärker je höher die Last ist. Außerdem kann von einer stärker werdenden Grafitisierung der Schicht bei zunehmender Last, infolge der größeren eingebrachten Energie, ausgegangen werden [24, 30]. Auch diese senkt den Reibwert ab.

Neben der Einebnung sind Furchen in Längsrichtung der Verschleißspur zu sehen, die durch das Reiben der Siliziumnitridkugel auf der Schichtoberfläche entstanden sind, Abb. 123 und Abb. 124. Sich lösende Verschleißpartikel, sogenannte dritte Körper im Reibkontakt [70], können zwischen Kugel und Probe mitgeführt werden und solche Furchen verursachen. Dieser Verschleißmechanismus wird als abrasiver furchender Verschleiß bezeichnet.

Bei der Erhöhung der Last von 20 N auf 50 N änderte sich scheinbar der Verschleißmechanismus. Bleibt die Schicht bei 20 N noch über die komplette Versuchsdauer hinweg intakt und wird gleichmäßig abgetragen, von einigen wenigen kleinen Ausbrüchen abgesehen, so kommt es bei 50 N zu einer vollständigen Zerstörung der Schicht nach dem Ende des Versuchs, Abb. 125 und Abb. 126. Das die Schicht bei 20 N nach 100.000 Zyklen noch intakt ist bestätigt auch die maximale Verschleißspurtiefe von 4 µm (mittels Profilschrieb in der Mitte der Spur bestimmt), die geringer ist als die Schichtdicke von 6 µm. Außerdem korreliert dies mit dem relativ glatten Reibwertverlauf, der keine plötzlichen Schwankungen und auch keine dauerhafte Zunahme des Reibwerts aufweist, Abb. 120. Beides würde auf eine Beschädigung der Schicht hindeuten. Die Verschleißspur des Versuchs mit 50 N Last ist dagegen bis zu 22 µm tief. Die Kugel ist tief in den Grundwerkstoff eingedrungen. Rund um die Verschleißspur ist die Schicht oder ein Teil davon abgeplatzt.

Die Frage wie es zu der in Abb. 126 sichtbaren schweren Schädigung der Schicht gekommen ist soll nun im folgenden geklärt werden.

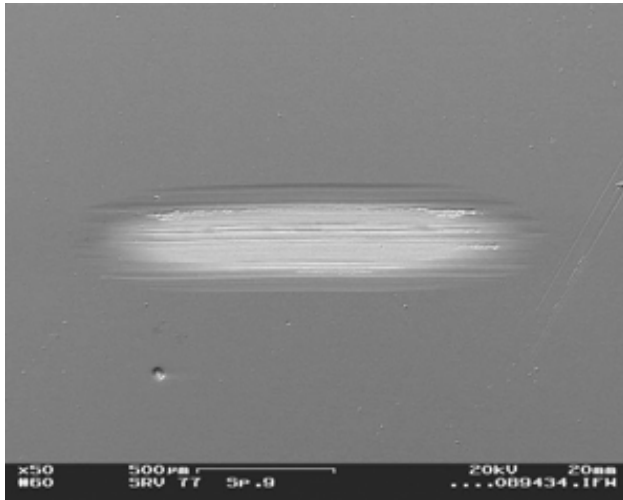


Abb. 125: ZrCg-Ref, 100.000 Zyklen, 20 N,  
max. Verschleißspurtiefe 4 µm

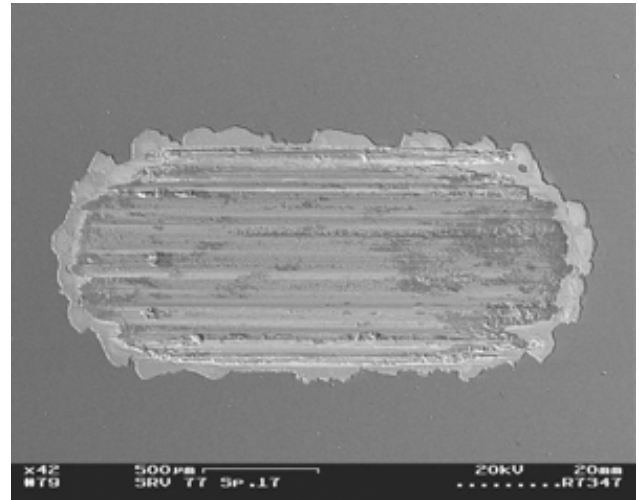


Abb. 126: ZrCg-Ref, 100.000 Zyklen, 50 N,  
max. Verschleißspurtiefe 22 µm

### 6.1.2 Kurzzeitversuche mit Analyse im Rasterelektronenmikroskop

Der Reibwertverlauf des Versuchs bei 50 N unterscheidet sich von den Reibwertverläufen der Versuche bis 20 N. Der Reibwert ist nicht mehr über die gesamte Versuchsdauer hinweg konstant sondern hat einen charakteristischen Verlauf über der Zyklenzahl, Abb. 127. Dieser Verlauf lässt tritt auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs immer wieder in gleicher Weise auf und lässt auf eine fortschreitende Schädigung der Schicht schließen, die einem bestimmten Muster folgt. Die Art dieser Schädigung soll im folgenden genauer untersucht werden soll.

Der Reibwertverlauf wurde dazu in unterschiedliche Bereich eingeteilt, die anhand der Positionen 1 bis 8 näher erläutert werden, Abb. 127. Zunächst ist typisches Einlaufverhalten mit abnehmendem Reibwert zu beobachten (Position 1 bis 2). Dann folgt ein quasi stationärer Teil in dem der Reibwert leicht zunimmt (von Position 2 bis Position 3). Bei Position 4 tritt ein plötzlicher Reibwertpeak auf, danach fällt der Reibwert ab und ist wieder konstant jedoch höher als zuvor (Position 5). Bei Position 6 ist ein weiterer Reibwertpeak mit darauf folgender kurzzeitiger Abnahme des Reibwerts (Position 7) zu sehen. In der Folge steigt der Reibwert weiter an und ist am Ende des Versuchs dauerhaft hoch (Position 8).

Um zu untersuchen, was bei diesen Änderungen im Reibwertverlauf im Reibkontakt vorgeht müsste der Versuch eigentlich mehrmals unterbrochen, die Verschleißspur im Rasterelektronenmikroskop untersucht und der Versuch dann fortgesetzt werden. Dies ist aber aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Zum einen müsste die Kugel beim erneuten Einbau sehr genau an der gleichen Stelle auf der Probe weiterreiben wie zuvor, was technisch mit der vorhandenen Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchs-Anlage nicht möglich ist.

Zum anderen könnten durch den Aus- und Einbau Transferschichten auf den Reibpartnern, Partikel, Abrieb etc. im Reibkontakt entfernt und das System gestört werden.

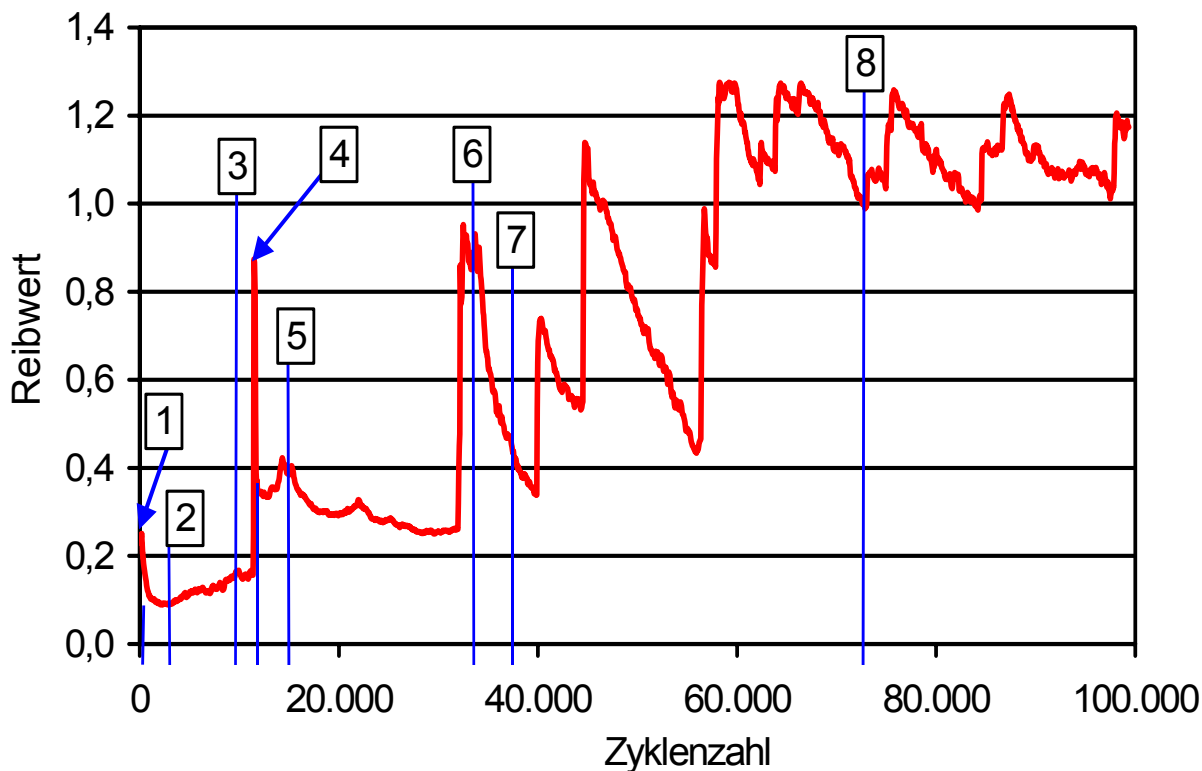


Abb. 127: Reibwertverlauf bei 50 N mit Übersicht über die charakteristischen Stellen

Stattdessen wurde der Versuch unter identischen Versuchsbedingungen acht mal wiederholt. Während des Versuchs wurde der Reibwert beobachtet (Online-Anzeige während der Messung), der jedes Mal prinzipiell den gleichen Verlauf nahm wie im Diagramm dargestellt. An den Positionen 1 bis 8 entsprechenden Stellen wurde der Versuch jeweils abgebrochen, Abb. 127. Obwohl bei diesen acht Versuchen die Versuchsdauer bis zum Auftreten der verschiedenen Charakteristika des Reibwertverlaufs durchaus unterschiedlich war, so war der Verlauf an sich doch jedes Mal sehr ähnlich. Dies spricht für eine gute Reproduzierbarkeit der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche und rechtfertigt die gewählte Vorgehensweise.

Im folgenden werden zu den einzelnen Positionen jeweils die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen dargelegt und mit den Vorgängen in Beziehung gebracht. Von Position 1 zu Position 2 kommt es zu einer signifikanten Abnahme des Reibwerts. Auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Verschleißspur bei Position 1 ist diese sehr dünn und kaum auszumachen. Nach dem Einlaufen sind in der Verschleißspur zu Position 2 leichte Furchen längs der Spur durch die Reibbeanspruchung zu sehen sowie ein Schichtausbruch am Rande der Spur, Abb. 128. Die Furchen deuten auf abrasiven Verschleiß hin. Bei dem Schichtausbruch handelt es sich um lokales kohäsives Versagen der Schicht und nicht um eine Enthftung vom Grundwerkstoff. Denn im Ausbruch wird mit energiedispersiven Elementanalysen nur Zirkonium aber kein Eisen ermittelt, so dass der Grundwerkstoff nicht freiliegt, Abb. 129.

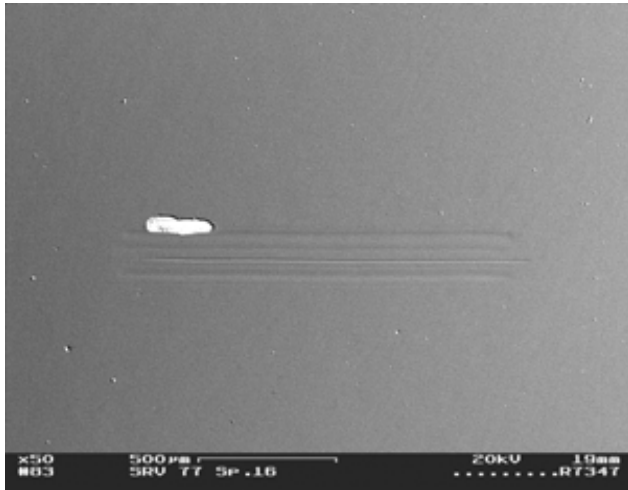


Abb. 128: Verschleißspur Pos. 2, Abb. 127

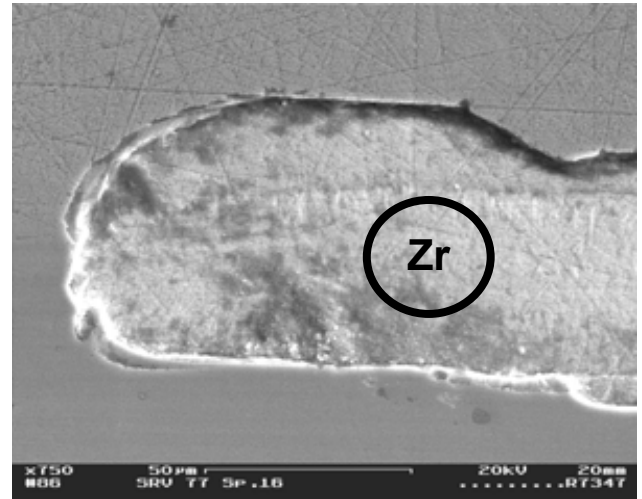


Abb. 129: Detail aus Abb. 128

Es wurde lediglich der obere Teil der Schicht von der zirkoniumreichen Haftvermittlerschicht, die die Anbindung zum Grundwerkstoff herstellt, abgesprengt. In der gleichen Aufnahme sind oben, außerhalb der Spur, die Schleifriefen der Oberflächenendbearbeitung des Grundwerkstoffs (polieren) zu sehen. Unten, innerhalb der Spur, sind diese nicht mehr wahrnehmbar, Abb. 129. Bei der Verschleißspur zu Position 1 waren diese Schleifriefen innerhalb und außerhalb der Spur noch sichtbar.

Es ist also bei diesem anfänglichen Einlaufverhalten von einer Einebnung von Oberflächenunebenheiten auszugehen, die vergleichbar den Aussagen im vorigen Kapitel zu mit zunehmender Versuchsdauer abnehmenden Reibwerten führt. Der Ausbruch am Rande der Schicht beeinflusst den Reibwertverlauf offensichtlich kaum, da keine Reibwertpeaks zu sehen sind. Außerdem liegt er nahezu vollständig außerhalb der Spur. Aus den in Längsrichtung verlaufenden Furchen in der Verschleißspur kann geschlossen werden, dass es sich bei dem vorliegenden Verschleißmechanismus um abrasiven, furchenden Verschleiß handelt. Der zunehmende Reibwert zwischen Position 2 und 3 kann auf eine zunehmende Zahl von Schichtausbrüchen direkt in der Spur zurückgeführt werden, Abb. 130. Auch bei diesen Ausbrüchen wird mittels energiedispersiver Elementanalyse im freigelegten Bereich Zirkonium nachgewiesen, Abb. 131. Außerdem kann in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme die Ablösung des oberen Teils der Schicht beobachtet werden, Abb. 131. Es liegt also wieder ein lokales kohäsives Versagen der Schicht vor. Warum dies zu einer Erhöhung des Reibwerts führt kann wie folgt erklärt werden.

Der Reibwert, der während des Versuchs aufgezeichnet wird ist immer ein Mittelwert über einen oder mehrere Schwingungszyklen (Hübe). Wie Messungen ohne Beschichtung ergaben ist der trockene Reibwert des Grundwerkstoffs gegen eine Siliziumnitridkugel sehr hoch, größer als die Messbereichsgrenze von 1,275, und der Reibwert des Zirkoniums liegt zwischen dem des Grundwerkstoffs und dem der Schicht. Das bedeutet wenn in einem Teil der Verschleißspur, zirkoniumreiche Zwischenlagen oder der Grundwerkstoff freiliegen, ist der Reibwert für den Teil des Weges den die Kugel über diesen Bereich

zurücklegt deutlich erhöht. Für den Rest des Weges ist er so niedrig wie zuvor. Demzufolge erhöht sich der Mittelwert des Reibwerts über einen Schwingungszyklus relativ zum Verhältnis der freigelegten Teilstrecke zu der noch von der Schicht bedeckten Teilstrecke des Hubs.

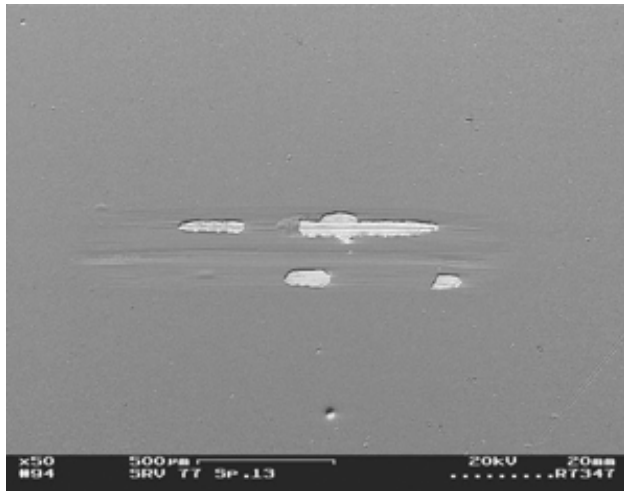


Abb. 130: Verschleißspur Pos. 3, Abb. 127

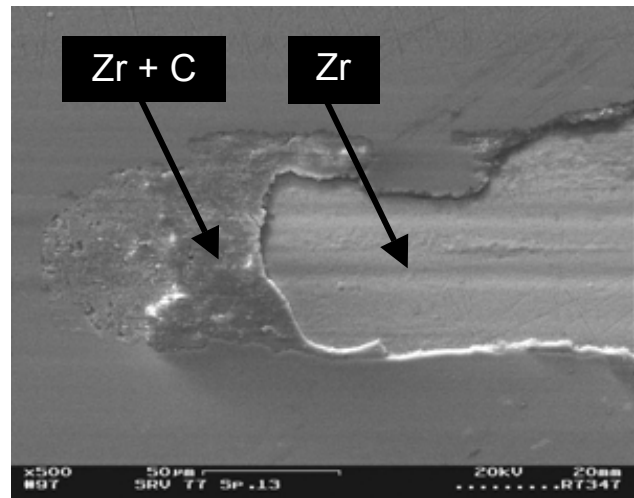


Abb. 131: Detail aus Abb. 130

Für Position 4 und 5 sehen die Verschleißspuren nahezu identisch aus, so dass hier exemplarisch nur die Spur zu Position 5 abgebildet ist, Abb. 132. An den Rändern der Verschleißspur sind überall mechanisch nicht beanspruchte abgeplatzte Flächen zu sehen, in denen Zirkonium freiliegt, Abb. 133. Es kam also beim Auftreten des Reibwertpeaks bei Position 4 zu einem großflächigen kohäsiven Versagen und Abplatzen der oberen Lagen der Schicht. In der Verschleißspur sind Beläge und Vertiefungen zwischen diesen Belägen zu sehen. Dort wird mittels energiedispersiver Elementanalyse Silizium, Eisen, Sauerstoff und Zirkonium nachgewiesen, Abb. 133. Bei dem Silizium kann es sich nur um Materialübertrag von der Siliziumnitridkugel handeln, da weder die Schicht noch der Grundwerkstoff Silizium enthalten. Der Sauerstoff weist auf eine Oxidation durch den Luftsauerstoff hin, ausgelöst durch die Reibungswärme. Aus dem Vorhandensein von Eisen kann auf teilweise freiliegenden Grundwerkstoff geschlossen werden (in den Vertiefungen). Die Beläge wurden durch die Reibbewegung der Kugel verschmiert. Der vorherrschende Verschleißmechanismus ist daher adhäsiver Verschleiß, der nach dem Abplatzen des kohlenstoffreichen reibungsmindernden Teils der Schicht durch den Kontakt der Kugel mit dem Zirkonium und dem Grundwerkstoff einsetzte. Der noch nicht sehr hohe Reibwert um 0,3 kann auf die festgestellten Beläge und eine größtenteils noch intakte Zirkoniumschiicht auf dem Grundwerkstoff zurückgeführt werden, die reibungsmindernd wirken, da sie einen direkten Reibkontakt der Kugel mit dem Grundwerkstoff verhindern. Der Reibwertpeak bei Position 4 kann also als der Zeitpunkt betrachtet werden an dem der obere Teil der Schicht großflächig abgeplatzt ist.



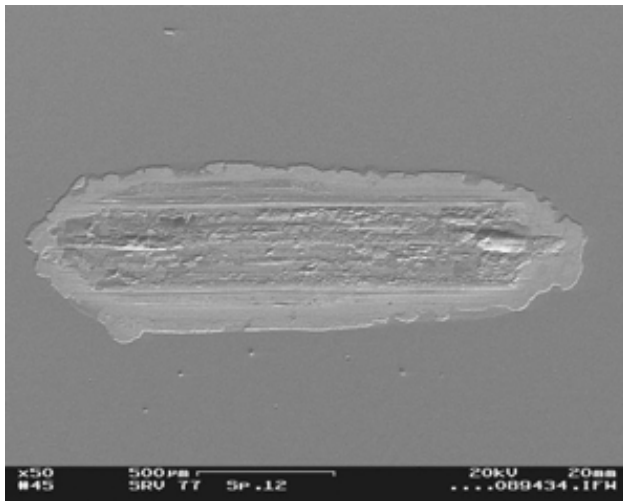


Abb. 132: Verschleißspur Pos. 5, Abb. 127

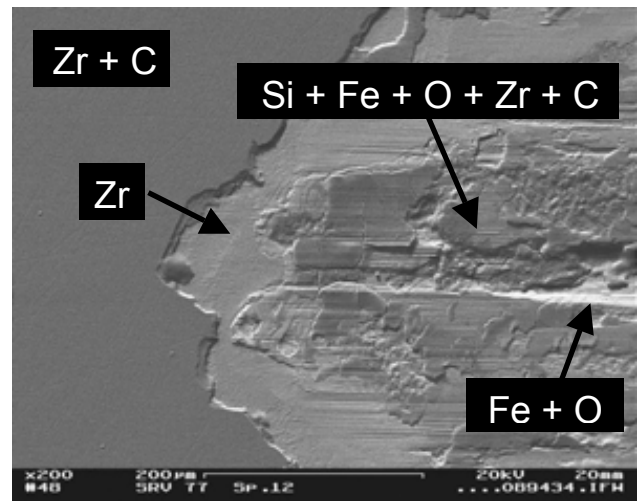


Abb. 133: Detail aus Abb. 132

Ab Position 6 bzw. 7, deren Verschleißspuren nahezu identisch sind, nimmt die Größe der Bereiche mit freiliegendem Grundwerkstoff zwischen den Belägen und der verbleibenden Zirkoniumschicht ebenso zu wie die Spurbreite, Abb. 134 und Abb. 135. Für einen Teil des Hubs kommt es also zum direkten Kontakt der Kugel mit dem Grundwerkstoff. Dadurch erhöht sich wie oben beschrieben der gemessene Reibwert, Position 6 und 7, Abb. 127. Die Verschleißspur zu Position 8 ist nochmals deutlich breiter als die bei Position 6, Abb. 136. Sie weist rundherum Abplatzungen am Rande des mechanisch beanspruchten Bereichs auf. Hier liegt Zirkonium frei, dessen Oberflächenstruktur keine mechanische Beanspruchung erkennen lässt, Abb. 137. Dies kann so erklärt werden, dass bei dieser Last die Verformung von Schicht und Grundwerkstoff infolge hertzscher Pressung im Kontaktpunkt Kugel-Probenoberfläche so groß war, dass die oberen Lagen der Schicht dieser nicht mehr folgen konnten. Dabei erwies sich der Übergang der Haftvermittlerschicht zur restlichen Schicht als die schwächste Stelle des Werkstoffverbunds und nicht der Übergang der Schicht zum Grundwerkstoff.

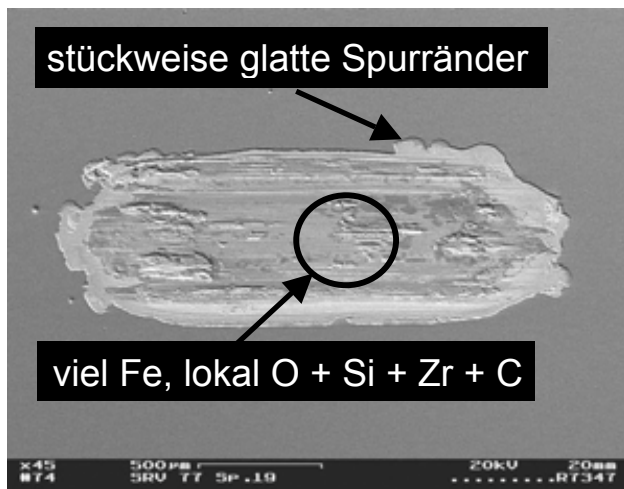


Abb. 134: Verschleißspur Pos. 6, Abb. 127

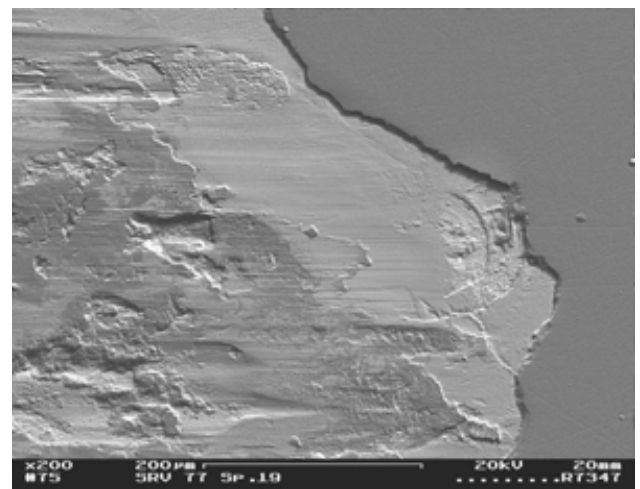


Abb. 135: Detail aus Abb. 134

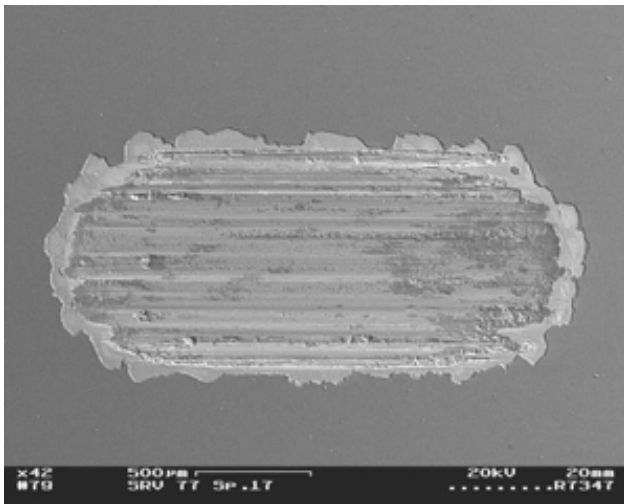


Abb. 136: Verschleißspur Pos. 8, Abb. 127

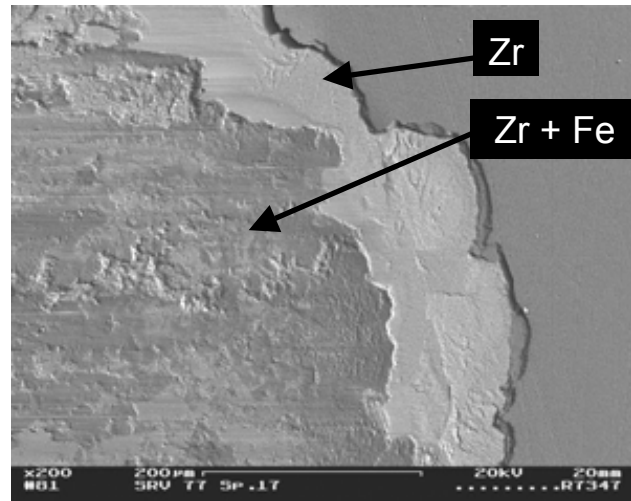


Abb. 137: Detail aus Abb. 136

Die Kohäsion in den oberen Lagen der Schicht war dabei so groß, dass größere Bereiche geschlossen abplatzten. Dies kann anhand der Spurränder nachvollzogen werden die stückweise glatt sind. In der Verschleißspur selbst werden in diesem Stadium der Schädigung mittels energiedispersiver Elementanalyse nur Reste von Zirkonium und viel Eisen nachgewiesen.

### 6.1.3 Bewertung des Verschleißmechanismus

Anhand einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke wurde der vorherrschende Verschleißmechanismus untersucht und ein Zusammenhang zum Reibwertverlauf hergestellt. Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche über 100.000 Zyklen bei verschiedenen Lasten ergaben bis zu einer Last von 20 N **abrasiven furchenden Verschleiß** als Verschleißmechanismus, der nur die Schicht betraf. Die Schicht blieb bis Versuchsende intakt. Dabei kam es zu einer Einebnung der von der Schicht 1:1 abgebildeten Schleifriefen, die durch das Polieren des Grundwerkstoffs entstanden. Diese Einebnung konnte als eine der Ursachen für den mit steigender Last abnehmenden Reibwert ermittelt werden. Ein anderer Grund für den mit steigender Last geringer werdenden Reibwert ist eine stärkere Grafitisierung des diamantähnlichen Kohlenstoffs der Schicht im Reibkontakt, siehe Kapitel 2.1.6. Denn die Grafitisierung ist ein temperaturabhängiger Prozess, der sich mit der in den Reibkontakt eingebrachten Energie, die mit zunehmender Last wächst, verstärkt.

Bei 50 N Last kam es zum Versagen der Schicht mit starkem Verschleiß und einem charakteristischen Verlauf des Reibwerts über der Zyklenzahl. Die erhöhte hertzsche Pressung im Reibkontakt führte zu einem **kohäsiven Versagen der Schicht**. In dessen Folge platzten die oberen Lagen der Schicht von der Haftvermittlerschicht aus reinem Zirkonium ab. Wie Kurzzeitversuche mit Untersuchungen der Verschleißspuren im Rasterelektronenmikroskop ergaben, traten bereits zu Beginn des Versuchs mit 50 N Last kleinere Abplatzungen auf, die sich aber nicht spürbar auf den Reibwertverlauf auswirkten. Zunächst kam es zu einem abnehmendem Reibwert infolge der Einebnung von Oberflächen-

rauigkeiten. Danach wurde für einige tausend Zyklen ein konstanter Reibwert beobachtet, mit abrasivem Verschleiß der Schicht. Dann kam es zu Reibwertpeaks mit darauf folgendem erhöhtem Reibwert. Diese Reibwertpeaks konnten direkt mit Schichtabplatzungen in Zusammenhang gebracht werden, die in diesem Fall eine Folge kohäsiven Versagens der Schicht waren. Grundsätzlich können solche Reibwertpeaks aber auch aus adhäsivem Versagen der Schicht resultieren, bei dem die Schicht selbst vom Grundwerkstoff abplatzt.

Nach dem lokalen Abplatzen der Schicht kam es in diesen Bereichen zu adhäsivem Verschleiß, durch die Adhäsion zwischen metallischem Zirkonium und dem Siliziumnitrid der Kugel. In der Verschleißspur wurden verschmierte Beläge ermittelt, die Materialübertrag von der Kugel (Silizium) sowie Zirkonium und Eisen in Verbindung mit Sauerstoff enthielten. Dies deutet auf eine Oxidation dieser Elemente infolge der Reibungswärme hin.

Der zunehmende Reibwert wurde auf größer werdende Bereiche beschädigter Schicht in der Verschleißspur zurückgeführt. Dies ist eine Folge der Mittelwertbildung des Reibwerts über den Hub der oszillierenden Bewegung der Kugel über die Probe. Beschädigte Bereiche in der Verschleißspur mit hohem Reibwert erhöhen den Mittelwert des Reibwerts gemäß ihrem Verhältnis zu Bereichen mit niedrigem Reibwert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bis zu einer Last von 20 N der vorherrschende Verschleißmechanismus abrasiver furchender Verschleiß war. Bei 50 N kam es zu Schichtabplatzungen und adhäsivem Verschleiß.

## **6.2 Einfluss der Probentemperatur**

Aus der Literatur ist bekannt, dass wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten bei erhöhten Temperaturen zur Grafitisierung neigen (Umwandlung diamantähnlicher in grafitähnliche Gitterstrukturen), die eine deutliche Absenkung des Reibwerts bewirken kann. Dazu kommt es vor allem bei geringer Luftfeuchtigkeit in den Kontaktpunkten durch lokal hohe Temperaturen (Blitztemperaturen) aufgrund der durch die Reibung eingebrachten Energie. Ein insgesamt erhöhtes Temperaturniveau kann diesen Vorgang beschleunigen. Unter den im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Schichten sind wasserstoffhaltige gradierte Kohlenstoffschichten auf Zirkonium- und Chrombasis. Sie schließen zur Oberfläche hin mit einer reinen wasserstoffhaltigen Kohlenstofflage ab. Ob diese Schichten das angesprochene Verhalten aufweisen und wie sich erhöhte Temperaturen bei diesen auf Reibwert und Verschleiß auswirken, soll im folgenden exemplarisch anhand verschiedener Werkstoffverbunde untersucht werden.

Dazu wurden Rundproben ( $\varnothing$  24 mm) mittels Funkenerosion in Sechstel zerteilt und auf jedem Sechstel jeweils Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche bei 30 °C, 100 °C, 200 °C und 310 °C durchgeführt. Nach diesen Versuchen gab es auf den bereits bei erhöhter Temperatur beanspruchten Sechsteln jeweils noch ein weiteren Versuch bei 30 °C, um zu untersuchen, ob es durch die Temperaturbeanspruchung zu einer dauerhaften Eigenschaftsveränderung gekommen war. Durch das Sechsteln der Proben war sichergestellt, dass

alle Versuche jeweils mit identischen Schichten stattfanden. Zu den untersuchten Schichten gehörten eine

- einfach gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit ca. 2,5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg),
- einfach gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit ca. 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg-Ref),
- gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen und ca. 7,4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg-MlZr),
- industrielle mit etwa 3,1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (DLC-3.1).

Die Versuche wurden mit einer keramischen Siliziumnitrid-Kugel, bei 5 % relativer Luftfeuchtigkeit und 5 N Last durchgeführt. Die Frequenz betrug 20 Hz, der Hub (Schwingweite) war 1,5 mm und die Versuche gingen über 100.000 Zyklen.

### 6.2.1 Reibwert

Zunächst sollen die Ergebnisse der Reibwertmessungen für die untersuchten Schichten vorgestellt werden. Die Reibwertverläufe über der Zyklenzahl lassen für die industrielle DLC-Schicht einen mit steigender Temperatur kürzeren Bereich stationären Reibwerts mit steigendem mittlerem Reibwert erkennen, Abb. 138 (B).

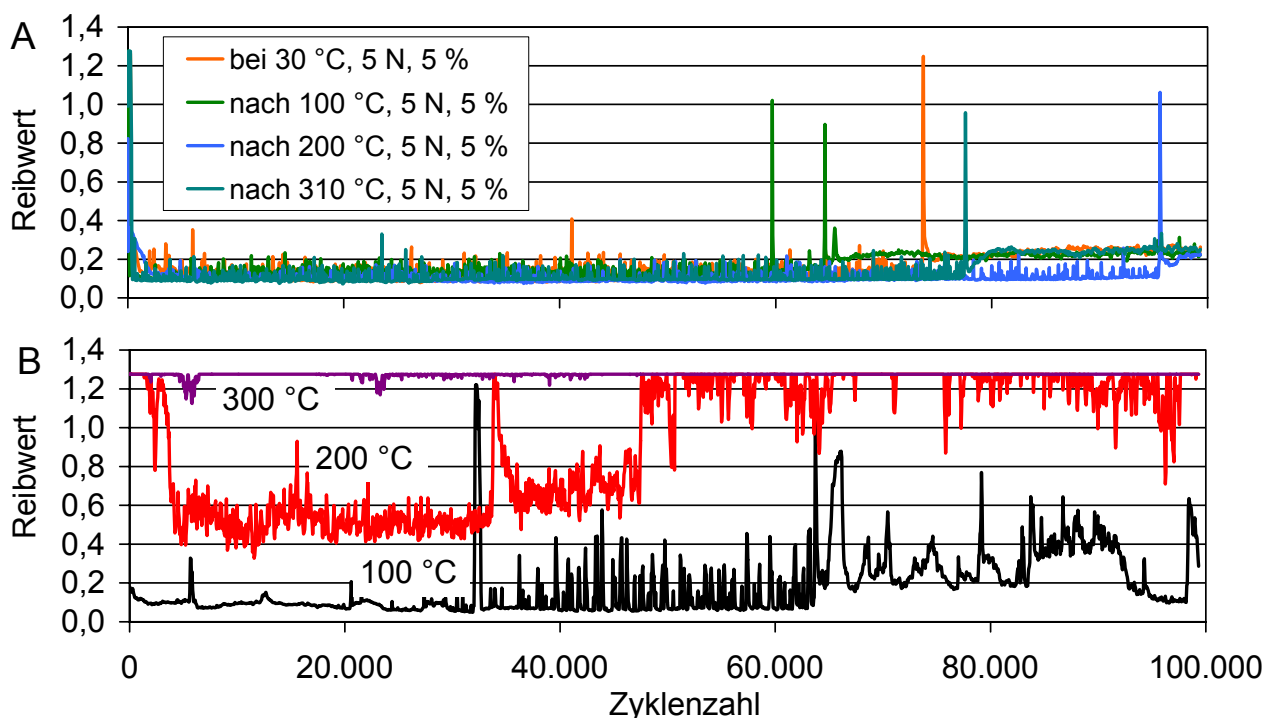


Abb. 138: Reibwertverläufe über der Zyklenzahl bei 5 % r.F. und 5 N für eine DLC-Schicht auf Vergütungsstahl 42CrMo4 mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel: Versuche bei 30 °C nach Versuchen bei erhöhter Temperatur (A), Versuche bei erhöhter Temperatur (B)

Auch das Versagen (größere Spitzen im Verlauf und Anstieg des Reibwerts) trat mit steigender Temperatur früher ein. Bei 300 °C wurde der Messbereich für die Reibwertmessung gleich zu Beginn des Versuchs überschritten. Es ist von einer sofortigen Zerstörung

der Schicht auszugehen. Für die Versuche bei 30 °C, die vor und jeweils nach den Versuchen mit höherer Temperatur durchgeführt wurden ist ein unverändertes Reibverhalten festzustellen, Abb. 138 (A). Der Reibwert liegt für alle im Bereich von 0,1 bis 0,25. Ein starker Anstieg des Reibwerts, der auf eine Zerstörung der Schicht hindeutet ist nicht zu beobachten.

Auch für die gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5 µm Schichtdicke ergaben alle Versuche bei 30 °C vor und nach der Beanspruchung bei höherer Temperatur konstante Reibwertverläufe mit sehr geringen mittleren Reibwerten um 0,07, Abb. 139 (A). Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 100 °C bis 300 °C kam es zu einer sehr schnellen Zerstörung der Schicht mit darauf folgenden sehr hohen Reibwerten, Abb. 139 (A). Bei genauerer Betrachtung der Reibwertverläufe zu Beginn dieser Versuche war ein zunächst sehr niedriger mittlerer Reibwert um 0,07 festzustellen, Abb. 139 (B). Dieser hatte bei 100 °C bzw. 200 °C jedoch nur für etwa 500 Zyklen bestand, danach kam es zur Zerstörung der Schicht. Bei 300 °C trat diese Phänomen nicht mehr auf, die Schicht wurde bereits mit Beginn des Versuchs zerstört.

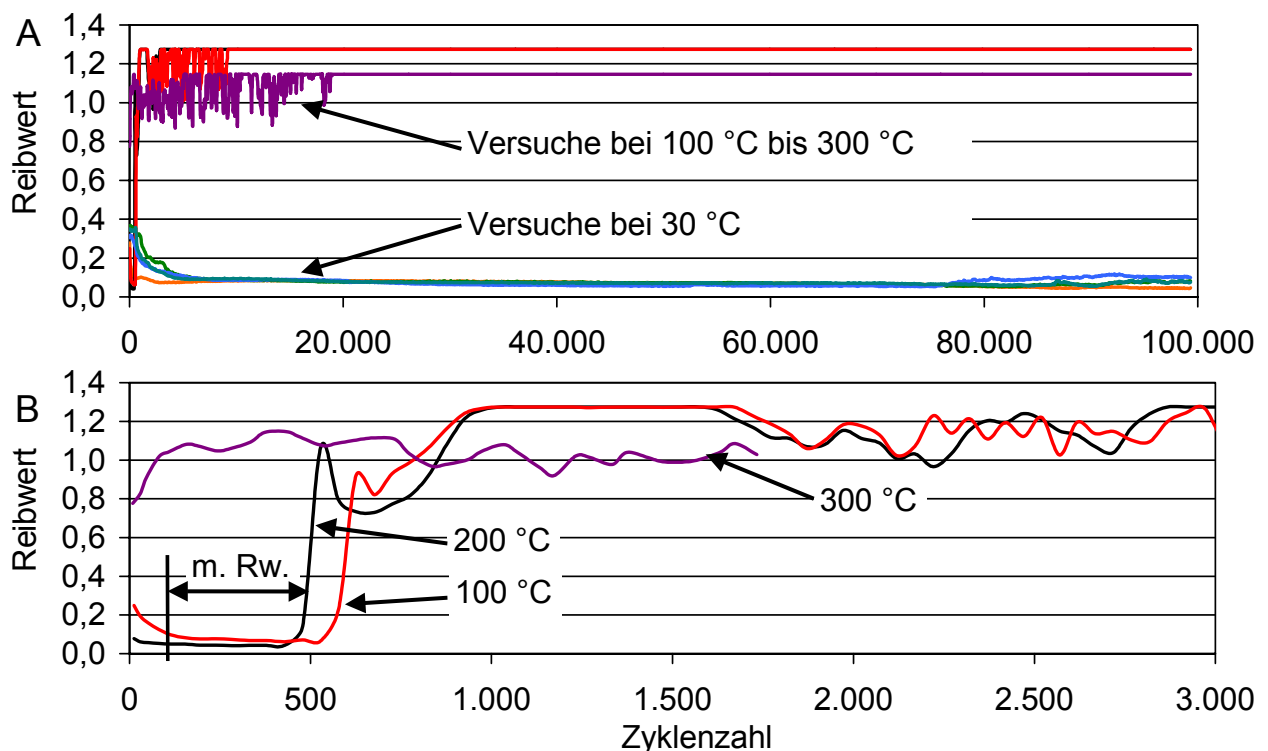


Abb. 139: Reibwertverläufe über der Zyklenzahl bei 5 % r.F. und 5 N für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht gegen eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel: Bei 30 °C und bei erhöhter Temperatur (A), ersten 3000 Zyklen für Versuche bei erhöhter Temperatur (B)

Die gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke verhielt sich vergleichbar der zuvor beschriebenen gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5 µm Schichtdicke: Bei 30 °C gab es kein Versagen und geringe Reibwerten, bei 100 °C und 200 °C wurde schnelles Versagen nach 600 Zyklen und geringe Reibwerte und bei 300 °C sofortiges Versagen festgestellt. Das Verhalten der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit

Zirkoniumzwischenlagen und ca. 7,4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke war ebenfalls vergleichbar dem der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, nur dass das Versagen auch bei 30 °C auch schon nach 1600 Zyklen eintrat.

Einen Überblick über die im stationären Bereich gemessenen mittleren Reibwerte gibt das folgende Diagramm, Abb. 140. Hier sind exemplarisch die mittleren Reibwerte der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, Kurve a und b, und der DLC-Schicht, Kurve c und d, dargestellt. Die mittleren Reibwerte der gradierten Zirkoniumkarbidschicht 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg-Ref) war nahezu identisch mit denen der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg). Die mittleren Reibwerte der DLC-Schicht lagen für alle Temperaturen etwas höher als die Reibwerte dieser beiden Schichten, Kurve c und d Abb. 140.

Für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen und ca. 7,4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke wurden für die Versuche bei 30 °C deutlich höhere Reibwerte gemessen als bei höheren Temperaturen, Kurve a und b Abb. 141. Auch lagen die Reibwerte bei 30 °C über denen der anderen Schichten, Kurve b Abb. 141. Für die Beurteilung des Reibverhaltens ist jedoch nicht nur die Größe des mittleren Reibwerts von Bedeutung sondern auch wie groß (wie viele Zyklen) der stationäre Bereich war. Denn der mittlere Reibwert wurde in einem Bereich des Reibwertverlaufs über der Zyklenzahl ermittelt in dem die Schicht noch intakt war und der Reibwert nur geringen Schwankungen unterlag, Abb. 139 unten (m. Rw.). Dieser Bereich war unter Umständen sehr klein.

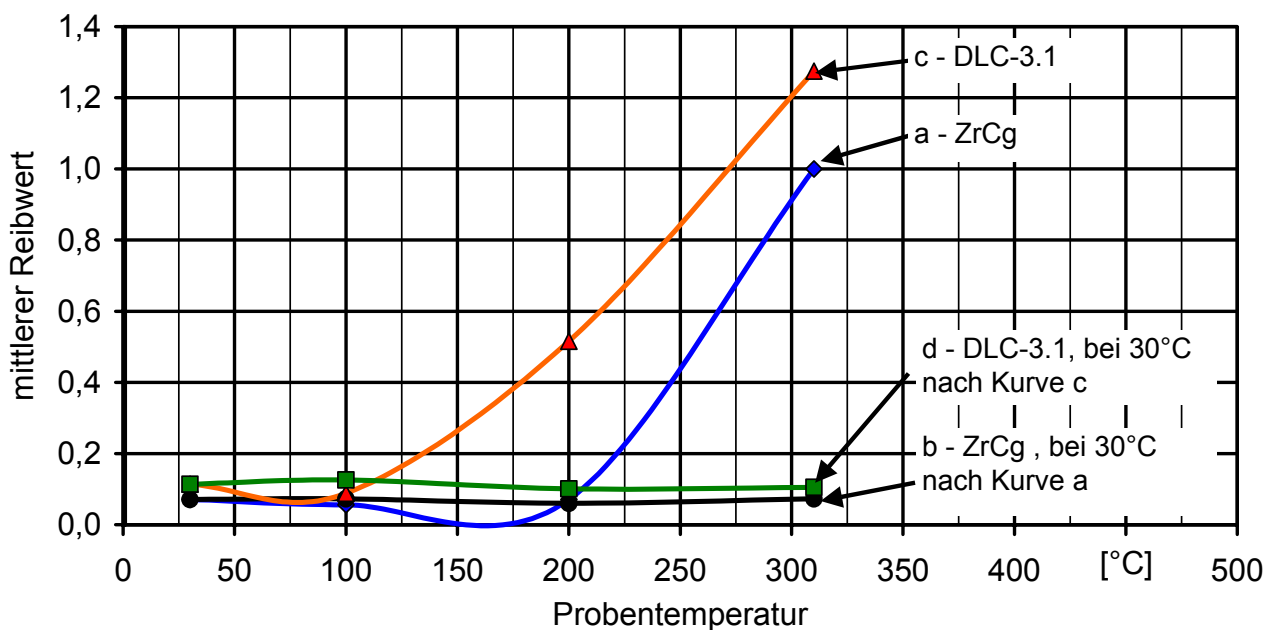


Abb. 140: Mittlerer Reibwert für eine industrielle DLC-Schicht und eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht bei 5 N und 5 % r.F.

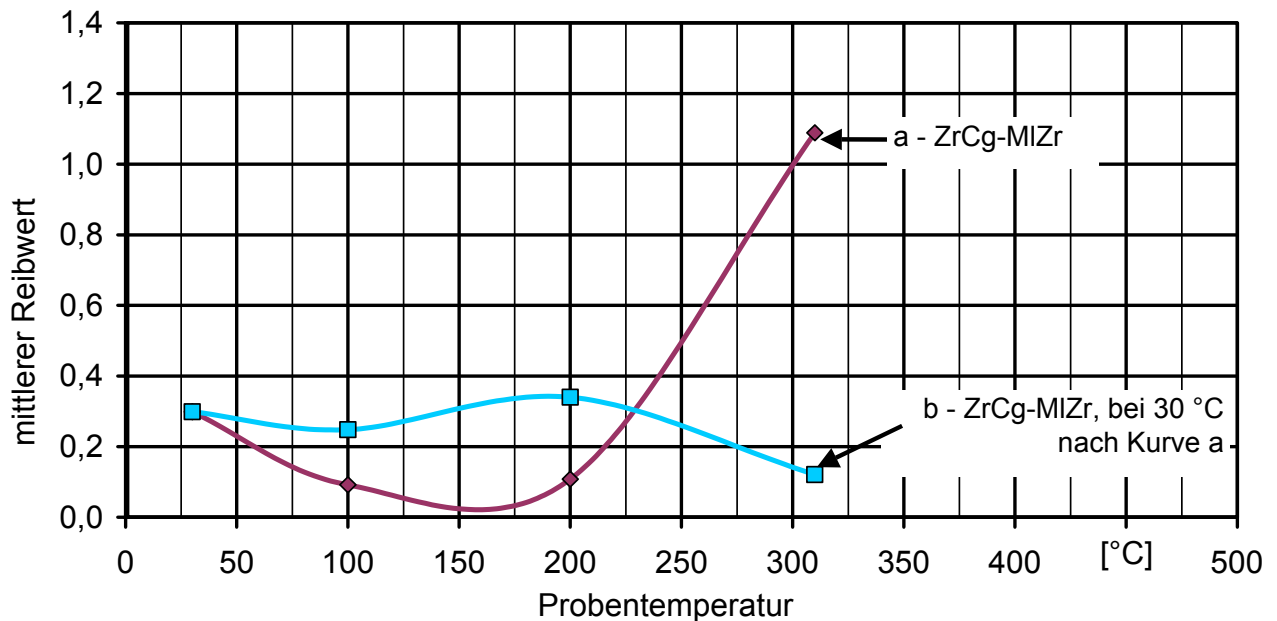


Abb. 141: Mittlerer Reibwert der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen und ca. 7,4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke bei 5 N und 5 % r.F

So kann dem Diagramm der Zyklenzahl stationären Reibwerts über der Temperatur entnommen werden, dass für alle gradierten Zirkoniumkarbidschichten schon ab 100 °C nur noch für sehr kurze Zeit (1000 Zyklen entsprechen 50 Sekunden) ein niedriger stationärer Reibwert vorlag, Kurven a, b und d Abb. 142. Danach kam es zum Durchreiben der Schicht.

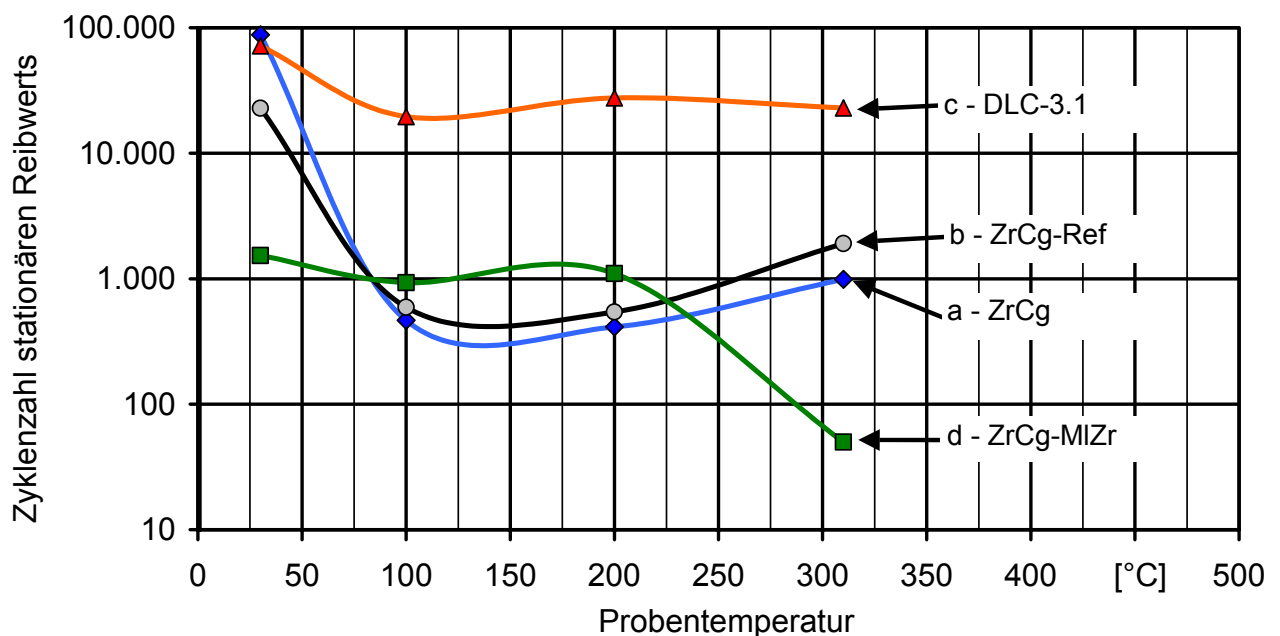


Abb. 142: Zyklenzahl während der ein stationärer Reibwert vorlag für 5 N und 5 % r.F.

Nur die DLC-Schicht wies für längere Zeit ein stabiles Reibungsverhalten auf, Kurve c Abb. 142 und Abb. 138 unten. Allerdings ist die große Zyklenzahl bei 300 °C kein Hinweis auf eine für lange Zeit noch intakte Schicht, da hier bereits mit Versuchsbeginn ein sehr

hoher Reibwert an der Grenze des Messbereichs gemessen wurde, der auf eine schnelle Zerstörung der Schicht hinweist.

Das Reibverhalten der untersuchten Schichten bei höherer Temperatur lässt zwei Schlussfolgerungen zu. Aus den sehr geringen Reibwerten kann geschlossen werden, dass die erhöhte Temperatur zu einer schnellen Graftisierung der Schichten im Reibkontakt führt. Jedoch werden die Schichten dabei sehr schnell zerstört. Andererseits liegt keine dauerhafte Schädigung der Schichten vor, die das Reibverhalten beeinflusst, da das Reibverhalten nach den Versuchen bei bis zu 300 °C identisch mit dem davor ist.

### 6.2.2 Verschleiß

Als Verschleißkenngröße wird der nach Versuchsende bestimmte volumenmäßige Materialabtrag an Probe und Kugel verwendet. Der volumetrische Gesamtverschleiß ist die Summe aus beiden Einzelabträgen. Für die hier untersuchten Schichten lag der Anteil des Materialabtrags an der Probe zwischen 70 % und 90 % des Gesamtabtrags. Vor und nach der Beanspruchung bei erhöhter Temperatur ergaben sich für alle Schichten jeweils unverändert Gesamtverschleißwerte (Vergleich zwischen dem Wert bei 30 °C und den anderen), Abb. 143. Sehr geringe Gesamtverschleißwerte zwischen  $3 \times 10^{-4}$  und  $4 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup> wurden für die gradierten Zirkoniumkarbidschichten mit 2,5 µm und 6 µm Schichtdicke ermittelt. Die Werte für die DLC-Schicht lagen um etwa eine Größenordnung (Faktor 10) darüber. Die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen wies sogar um 100fach größere Gesamtverschleißwerte auf.

Während der Beanspruchung bei erhöhter Temperatur nahm der Verschleiß für alle Schichten deutlich zu, Abb. 144 (Werte bei 30 °C entsprechen den Werten in Abb. 143).

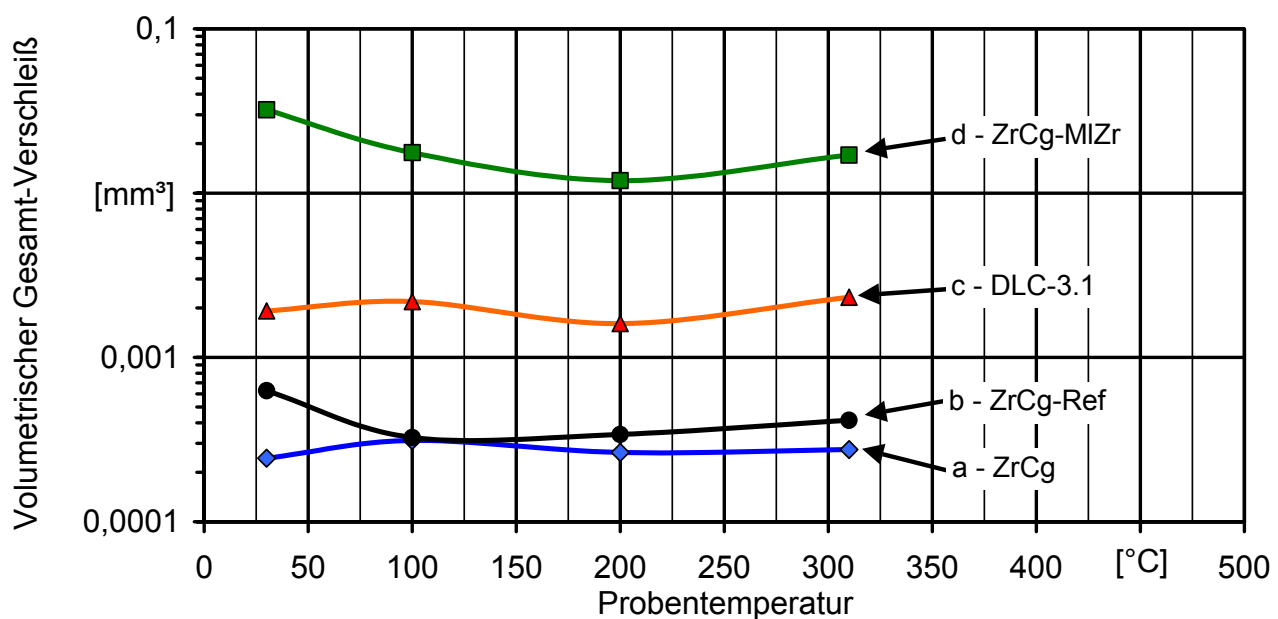


Abb. 143: Volumetrischer Verschleiß an Kugel und Probe bei 30 °C, 5 N und 5 % r.F. nach Beanspruchung bei höherer Temperatur (X-Achse)



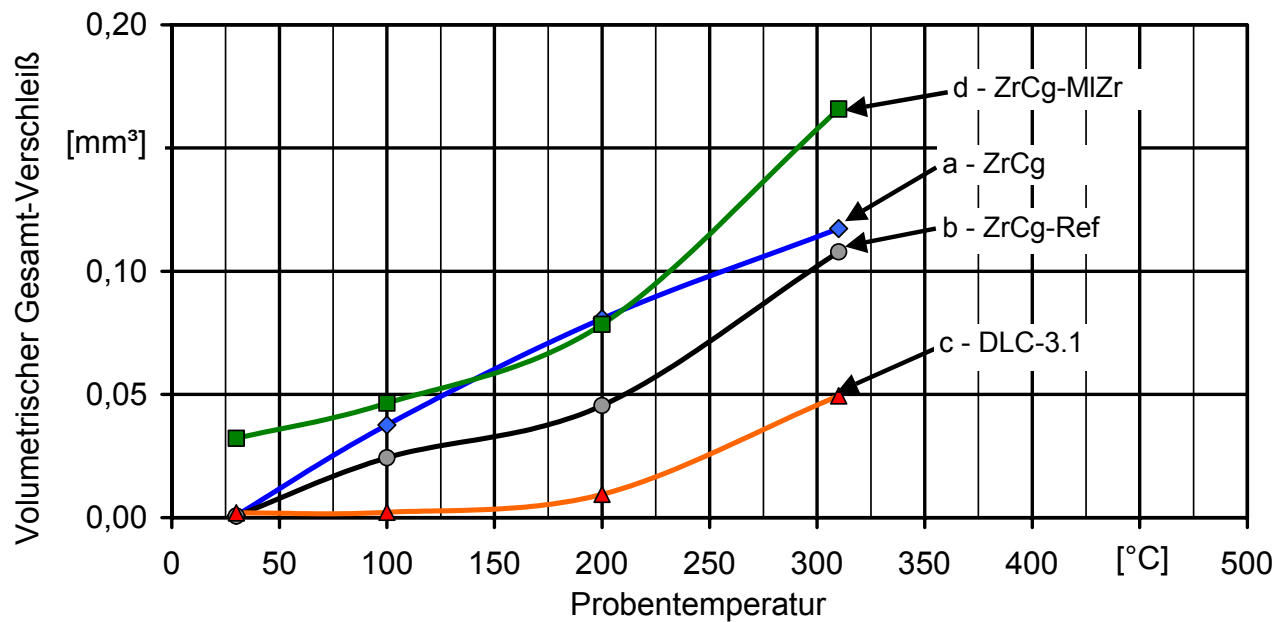


Abb. 144: Volumetrischer Verschleiß an Kugel und Probe bei 5 N und 5 % r.F.

Für die DLC-Schicht wurden die geringsten Verschleißwerte gemessen, erst bei 300 °C ist hier ein deutlicher Anstieg festzustellen. Für die gradierten Zirkoniumkarbidschichten mit 2,5 µm und 6 µm Schichtdicke lagen die Verschleißwerte deutlich höher, wobei erstere einen höheren Verschleiß erfuhr. Die Profilschriebe bei 30 °C und 100 °C lassen die Zunahme des Verschleiß bei Temperaturerhöhung erkennen, Abb. 145, Abb. 146. Auch der Verschleiß an der Kugel ist als Differenz zwischen idealer Kugelkontur und Profillinie in der Mitte der Verschleißspur zu sehen. Die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen wies bei allen Temperaturen die höchsten Verschleißwerte auf, Abb. 144.

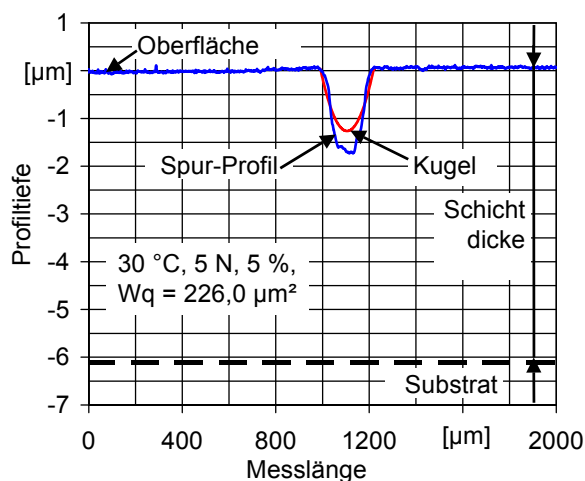


Abb. 145: Verschleißspur und Kugelkontur für ZrCg-Ref (6 µm) bei 30 °C

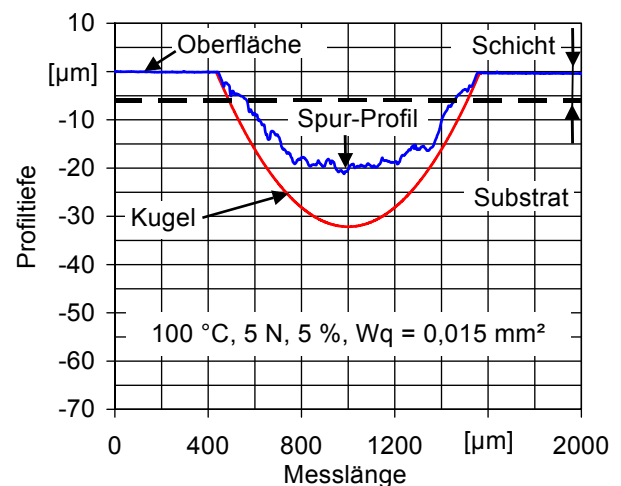


Abb. 146: Verschleißspur und Kugelkontur für ZrCg-Ref (6 µm) bei 100 °C

Die mit der Temperatur zunehmenden Verschleißwerte lassen auf ein immer früheres Durchreiben der Schicht schließen. Denn kommt die Kugel erst mal mit dem Grundwerkstoff in Kontakt, dies geschieht zuerst in der Mitte der Spur (in Schwingrichtung), steigt der

Verschleiß stark an. Je früher im Versuch das geschieht desto größer ist der Gesamtverschleiß am Ende des Versuchs. Es spielt aber auch ein Materialtransfer auf die Kugel bzw. die Ausbildung von verschleißmindernden Zwischenschichten aus abgetragenen Schichtwerkstoff eine Rolle. Diese scheinen bei geringerer Temperatur besser bzw. länger zu funktionieren als bei höherer Temperatur. Denn obwohl die Reibwertverläufe für die gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke ein frühzeitiges Versagen der Schichten für alle Versuche bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach wenigen 100 Zyklen anzeigen, das sind weniger als 1 % der Gesamtversuchsdauer, sind die Verschleißwerte für höhere Temperaturen deutlich höher.

### 6.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Beurteilung von Unterschieden in der Art der Schädigung wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Verschleißspuren und der Kugeln angefertigt. Die Aufnahmen der Verschleißspur des Versuchs bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit  $6\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke lassen die vollständige Zerstörung der Schicht erkennen, Abb. 147. Denn in der Spur wurde mittels energiedispersiver Elementanalyse nur noch Eisen gefunden und keinerlei Schichtreste. Die Verschleißspur bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach dem Versuch bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  war wie alle anderen Verschleißspuren dieser Schicht bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur sehr schwach ausgeprägt, der sichtbare Verschleiß war sehr gering und die Schicht intakt, Abb. 148.

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der DLC-Schicht sowie die der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke waren denen der Schicht mit  $6\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke vergleichbar. Jedoch ergab bei der Schicht mit  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung für alle Versuche bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die nach einer Beanspruchung bei höherer Temperatur durchgeführt wurden, eine Beschädigung der Schicht in den Umkehrpunkten der Kugelbewegung (in Verschleißspur).

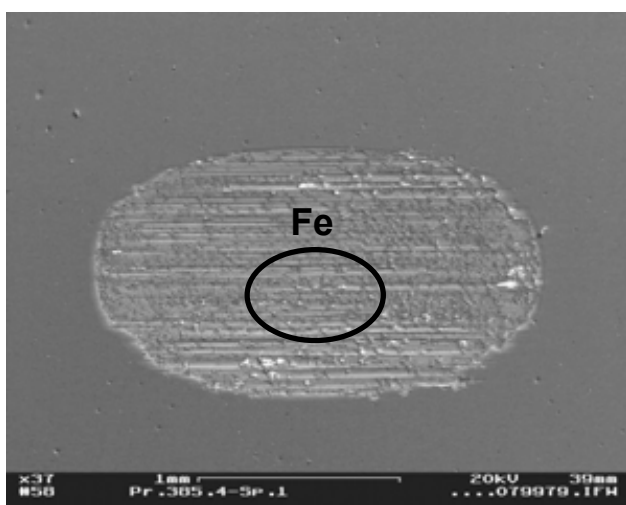


Abb. 147: Verschleißspur für ZrCg-Ref ( $6\text{ }\mu\text{m}$ ) bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

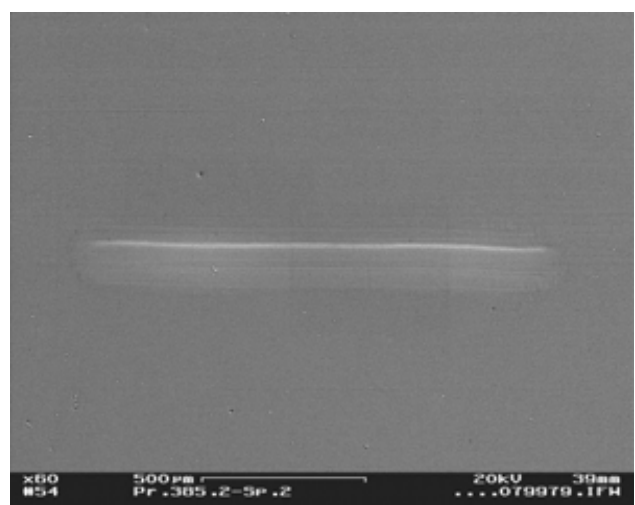


Abb. 148: Verschleißspur für ZrCg-Ref ( $6\text{ }\mu\text{m}$ ) bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Im Gegensatz zur Verschleißspur des Versuchs bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird hier an beiden Enden der Verschleißspur Eisen festgestellt, Abb. 149 und Abb. 150. Das bedeutet, dass an diesen

Stellen, an denen während eines Schwingspiels die Kugel zum Stillstand kommt, infolge Haftreibung adhäsiver Verschleiß an der Schicht auftrat. Möglicherweise führt die geringere Schichtdicke zu einem früheren Kontakt der Kugel mit zirkoniumreichen Schichtteilen, die aufgrund ihres metallischen Charakters eher zur Adhäsion neigen als kohlenstoffreichere Schichtteile.

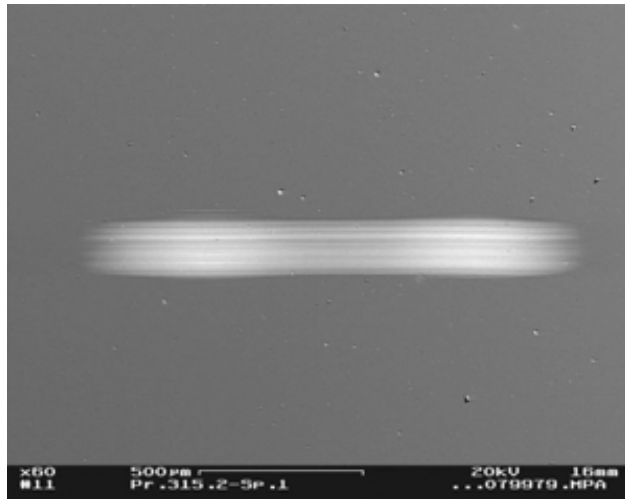


Abb. 149: Verschleißspur für ZrCg bei 30 °C

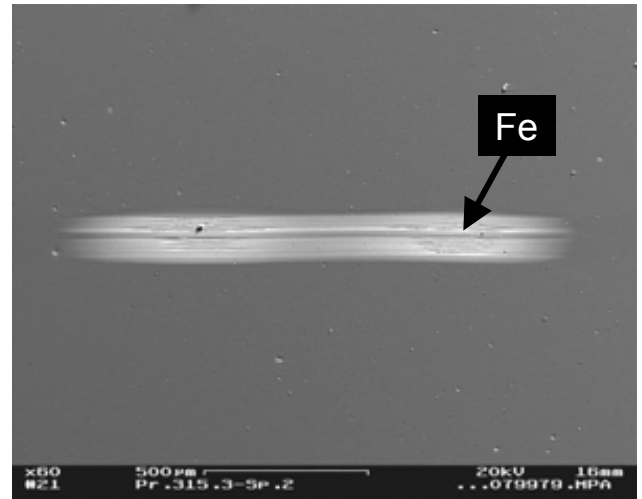


Abb. 150: Verschleißspur für ZrCg bei 30 °C nach Versuch bei 100 °C

Bei der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen wurde im Rasterelektronenmikroskop massiver adhäsiver Verschleiß festgestellt. Exemplarisch ist hier die Verschleißspur des Versuchs bei 30 °C nach der Beanspruchung bei 300 °C dargestellt, Abb. 151. Am Rand der Verschleißspur ist ein abgeplatzter Bereich mit mechanisch unbeanspruchter Oberfläche aus reinem Zirkonium (Zr 1) zu sehen, Abb. 152. Die unbeanspruchte Schicht außerhalb der Spur wies dagegen zusätzlich Kohlenstoff in erheblicher Menge auf. Im Inneren der Spur sind Bereiche mit verschmiertem Zirkonium (Zr 2) und Eisen (Fe) festzustellen.

Bei allen Versuchen mit dieser Schicht bei erhöhter Temperatur wurde die Schicht vollständig abgetragen vergleichbar zu Abb. 147. Das bedeutet, die reinen Zirkoniumzwischenlagen führten vergleichbar zu den bei der Schicht mit 2,5 µm Schichtdicke geschilderten Umständen zu erhöhtem adhäsivem Verschleiß. Offensichtlich kam es dabei zu einem kohäsiven Versagen der Schicht, bei dem kohlenstoffreiche Lagen von darunter liegenden zirkoniumreichen Haftvermittlerschicht abplatzten. So liegt an Stelle Zr 1, am Rande der Verschleißspur eine Zirkonium-Zwischenlage frei, die keine Verschleißspuren aufweist, Abb. 152.

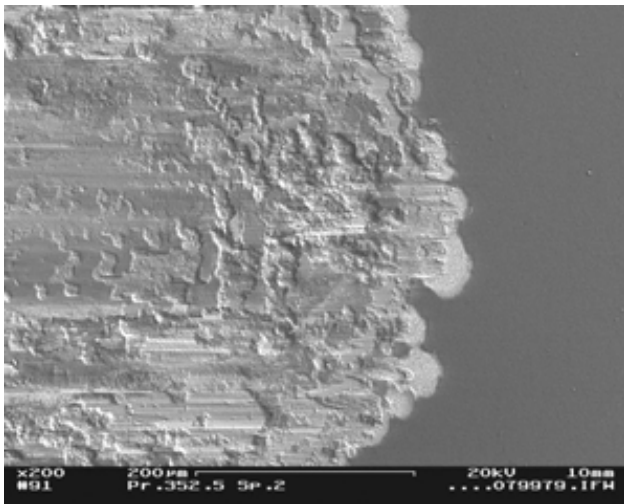


Abb. 151: Verschleißspur für ZrCg-MI-Zr bei 30 °C nach Versuch bei 300 °C

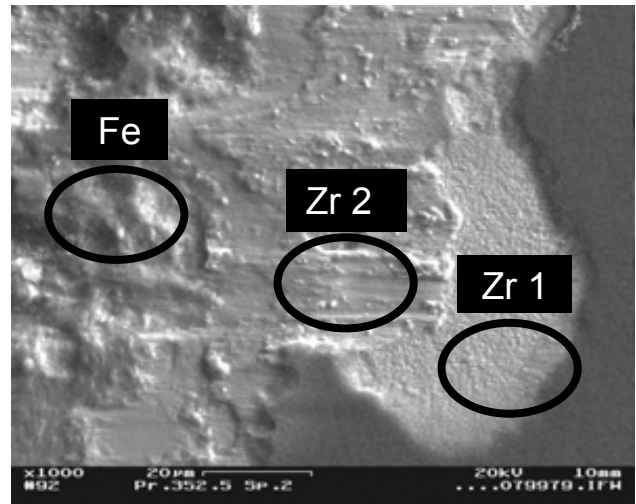


Abb. 152: Detailaufnahme aus Abb. 151 mit energiedispers. Elementanalysen

Auch die als Gegenkörper verwendeten Siliziumnitridkugeln wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Von Interesse waren hier eventuelle Materialüberträge von der Schicht auf die Kugel. Die Kugel des Versuchs bei 30 °C mit der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke, bei dem es nur zu sehr geringem Verschleiß gekommen war, wies einen Materialübertrag auf, der hauptsächlich aus Zirkonium und etwas Kohlenstoff bestand ähnlich der typischen Schichtzusammensetzung in Oberflächennähe, Abb. 153 und Abb. 154. Auch auf den Kugeln der Versuche mit der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 2,5 µm Schichtdicke wurde Zirkonium nachgewiesen, Abb. 155 bis Abb. 156. Sowohl für 30 °C als auch für 100 °C war ein starker Materialübertrag feststellbar. Das gleiche galt in noch stärkerem Ausmaß für die gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen. Dies bestätigt die obigen Ausführungen, dass es hier zu adhäsivem Verschleiß mit Materialübertrag gekommen ist.

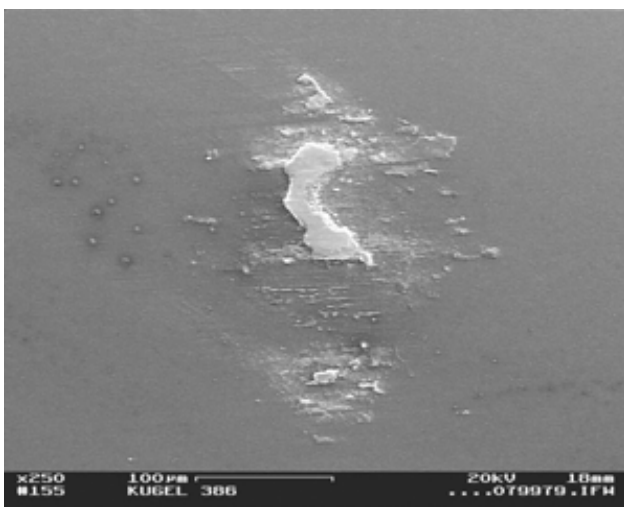


Abb. 153: Kugel für ZrCg-Ref: Versuch bei 30 °C

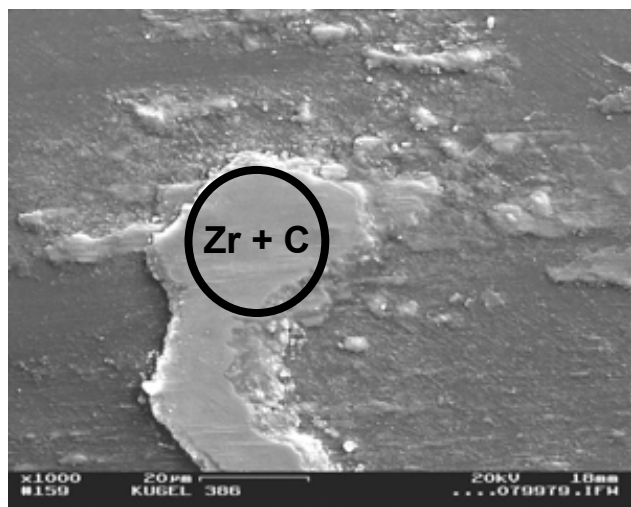


Abb. 154: Detailaufnahme aus Abb. 155 mit EDX-Analyse

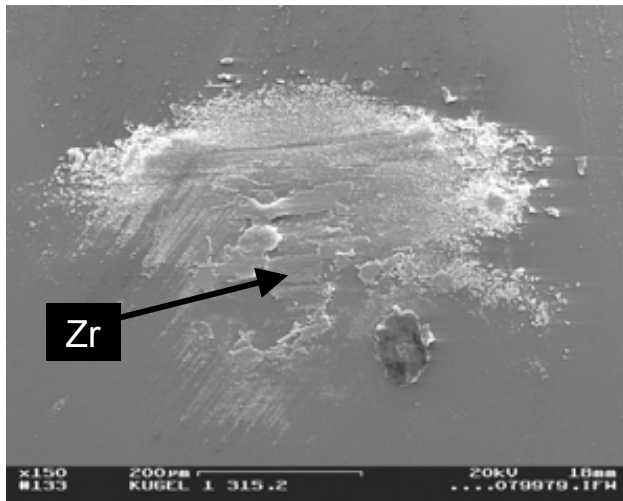


Abb. 155: Kugel für ZrCg: Versuch  
bei 30 °C

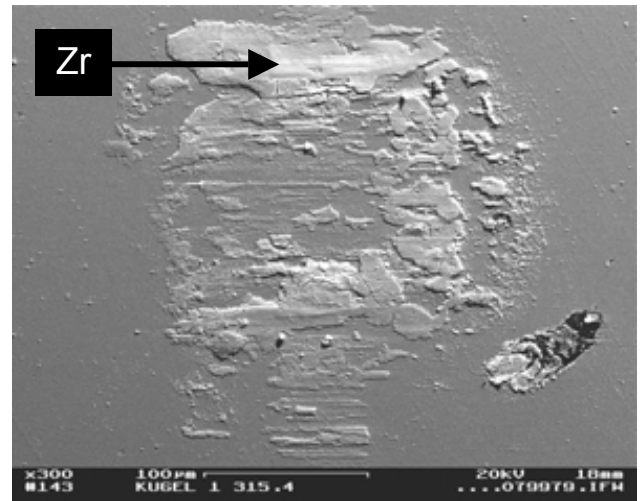


Abb. 156: Kugel für ZrCg: Versuch  
bei 100 °C

Auf den Kugeln der DLC-Schicht bei 30 °C wurde nach den Versuchen mit höherer Temperatur Kohlenstoff- und Eisenübertrag sowie Sauerstoff festgestellt. Auf der Kugel des Versuchs bei 30 °C mit der DLC-Schicht nach dem Versuch bei 300 °C war Kohlenstoff- und Eisen-Übertrag festzustellen. Bei der DLC-Schicht kommt es nach dem Durchreiben der Schicht zu adhäsivem Verschleiß, da hier der Materialübertrag hauptsächlich aus Eisen besteht. Das Silizium der DLC-Schicht konnte aufgrund des hohen Siliziumgehalts des Kugelmateri als auf der Kugel nicht nachgewiesen werden. Der Sauerstoffgehalt weist auf eine Oxidation des Eisens, ähnlich Passungsrost, hin.

#### 6.2.4 Bewertung des Temperatureinflusses

Für die untersuchten gradierten Zirkoniumkarbidschichten kann zusammenfassend festgehalten werden, dass eine Reibungs-Beanspruchung bei Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C zu einem schnellen Versagen der Schichten führt. Kurzzeitig wurden sehr geringe Reibwerte unter 0,1 gemessen, danach sind die Schichten soweit geschädigt, dass sie keine Reibwertminderung im messbaren Bereich mehr bewirkten. Die industrielle DLC-Schicht erwies sich als temperaturbeständiger. Bei ihr konnte sowohl bei 100 °C als auch bei 200 °C, hier jedoch bereits mit erhöhten Reibwerten, noch eine für längere Zeit wirksame Reibwertminderung festgestellt werden. Erst bei 300 °C trat ein frühzeitiges Versagen ein. Die Verschleißwerte nach 100.000 Zyklen waren infolge dessen für diese Schicht geringer als für die gradierten Zirkoniumkarbidschichten.

Dass die bei den vorliegenden trockenen Bedingungen mit 5 % Luftfeuchtigkeit sowohl bei 30 °C als auch kurzzeitig bei höherer Temperatur gemessenen Reibwerte sehr gering waren, ist auf eine Grafitisierung des diamantähnlichen Kohlenstoffs der kohlenstoffreichen Decklagen zurückzuführen, wie sie für wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten typisch ist. Die Grafitisierung wird durch erhöhte Temperaturen beschleunigt und führt neben der Reibwertabsenkung auch dazu, dass die Schichten weicher werden und in der Folge stärker verschleifen [23, 24]

Es wurden auch Versuche nach einer Temperaturbeanspruchung der Schichten durch einen vorhergehenden Versuch (Dauer: 1 h 23 min) auf der gleichen Probe durchgeführt. Die Reib- und Verschleißwerte bei 30 °C nach der Temperaturbeanspruchung entsprachen den ohne eine vorherige Temperaturbeanspruchung gemessenen Werten. Dies spricht auch für eine gute Reproduzierbarkeit der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche. Durch die Temperaturbeanspruchung kam es demzufolge zu keinen dauerhaften Veränderungen der Schichten, die sich auf das Reibungs- und Verschleißverhalten auswirkten. Dies spricht auch für eine gute Reproduzierbarkeit der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche.

Für die untersuchten Schichten unter dem Einfluss erhöhter Temperaturen ist der dominierende Verschleißmechanismus bei Kontakt der Siliziumnitrid-Kugel mit reinem Zirkonium, das bei den gradierten Zirkoniumkarbidschichten als Haftvermittler dient, **adhäsiver Verschleiß**. Die Zirkoniumzwischenlagen der Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen erwiesen sich als besonderer Nachteil, da sie zu einem frühzeitigen wirksam werden dieses Verschleißmechanismus führten und so den Verschleiß stark erhöhten. Der adhäsive Verschleiß hatte wiederum ein kohäsives Versagen der gradierten Zirkoniumkarbidschichten zur Folge. Dieses Verhalten kann durchaus auch positiv bewertet werden, da das Interface Schicht – Grundwerkstoff, dass eine bekannte Schwachstelle jeder Beschichtung ist, in diesem Fall nicht versagt hat. Vielmehr war die Haftung der Schichten auf dem Grundwerkstoff besser als ihr innerer Zusammenhalt.

### 6.3 Einfluss des Zwischenmediums

Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche bieten die Möglichkeit in den Reibkontakt verschiedene Zwischenmedien einzubringen und so deren Einfluss auf Reibung und Verschleiß zu untersuchen. Handelt es sich dabei um wässrige Medien beanspruchen diese die Werkstoffe im Reibkontakt gleichzeitig auch korrosiv. Es kommt zu einer mechanisch-korrosiven Komplexbeanspruchung.

Wie sich diese auf PVD-beschichteten Vergütungsstahl 42CrMo4 auswirkt wurde exemplarisch an einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht auf vergütetem 42CrMo4 untersucht, Zeile 2, Tab. 2. Zum Vergleich wurden auch Versuche mit poliertem, unbeschichtetem und vergütetem Vergütungsstahl 42CrMo4 durchgeführt. Als wässrige Zwischenmedien wurden drei unterschiedlich stark korrosive Lösungen gewählt, deren dynamische Viskosität mit steigendem Salzgehalt zunimmt, Zeile 1 bis 3, Tab. 13. Als unpolares, nicht wässriges und nicht korrosives Zwischenmedium wurde Diesel-Prüfkraftstoff gewählt, der im Vergleich zu Schmieröl nur eine geringe Schmierwirkung hat jedoch bereits als Schmiermittel einzustufen ist, so dass im Rahmen der Versuche mit messbarem Verschleiß zu rechnen ist, Zeile 4, Tab. 13. Um einen Bezug zum Einsatz PVD-beschichteten Vergütungsstahls 42CrMo4 in Pumpen herzustellen, können die wässrigen Zwischenmedien als Vertreter von typischen Medien z.B. im Trinkwasser- oder Offshore-Bereich angesehen werden.

Diesel wäre ein mögliches Medium im Automobilbereich, z.B. in hochbeanspruchten Hochdruck-Dieseleinspritzpumpen.

Als Gegenkörper wurde eine keramische Siliziumnitridkugel eingesetzt, da diese im Gegensatz zu einer metallischen Kugel selbst nicht korrodiert. So können eventuelle Korrosionserscheinungen im Versuch allein auf eine Korrosion der Probe zurückgeführt werden.

Tab. 13: Eingesetzte Zwischenmedien

Zeile	Zwischenmedium	Dynamische Viskosität	Korrosivität
1	Deionisiertes Wasser (Deionat)	0,8 mPa bei 40°C	+
2	Künstliches Meerwasser nach DIN 50905	0,9 mPa bei 40°C	++
3	Konzentrierte Natriumchlorid-Lösung (300 g/l NaCl)	1,4 mPa bei 40°C	+++
4	Diesel-Prüfkraftstoff	3,9 mPa bei 40°C	-

### 6.3.1 Reibwert

Im folgenden sind zunächst die Reibwertverläufe des unbeschichteten Grundwerkstoffs dargestellt. Für die wässrigen Zwischenmedien ist für alle Lasten ein sehr ungleichmäßiger Reibwertverlauf über der Zyklenzahl festzustellen, hier exemplarisch für 10 N Last dargestellt, Abb. 157. Aufgrund der diskontinuierlichen Bewegung der Kugel, diese hat stets in der Mitte einer jeden Schwingung ihre Maximalgeschwindigkeit und am Ende die Geschwindigkeit Null, ist von einem ständigen Wechsel von Trocken-, Misch- und Flüssigkeitsreibung auszugehen. Da der Reibwert der Mittelwert über eine Schwingung ist, entspricht ein hoher Reibwert einem hohen Trockenreibungsanteil und ein geringer Reibwert einem hohen Flüssigkeitsreibungsanteil. Das Verhältnis schwankt während des Versuchs, so dass sich der beschriebene ungleichmäßige Reibwertverlauf ergibt. Für Diesel-Prüfkraftstoff ergibt sich dagegen ein sehr gleichmäßiger Reibwertverlauf mit geringem Reibwert um 0,2.

Der mittlere Reibwert wurde wegen des ungleichmäßigen Reibwertverlaufs über 100.000 Zyklen bestimmt. Es ergibt sich eine Staffelung der mittleren Reibwerte bei der für Deionat die höchsten mittleren Reibwerte gemessen wurden und für Diesel die geringsten, Abb. 158. Die Beschichtung mit der gradierten Zirkoniumkarbidschicht bewirkt eine deutliche Verringerung der Reibwerte. Es ergeben sich sehr glatte Reibwertverläufe mit Reibwerten um 0,2, bei denen ein Anstieg des Reibwerts das Durchreiben der Schicht kennzeichnet, Abb. 159. Die Reibwertverläufe bei 10 N Last lassen einen Anstieg des Reibwerts infolge Versagens der Schicht (Durchreiben) bei Deionat nach ca. 40.000 Zyklen sowie bei künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 nach etwa 75.000 Zyklen erkennen. Für die konzentrierte Natriumchlorid-Lösung und den Diesel-Prüfkraftstoff ist kein Reibwertanstieg infolge Schichtversagens feststellbar, Abb. 159. Es fällt auf, dass bei 10 N Last für die konzentrierte Natriumchlorid-Lösung der geringste Reibwert aller Prüflösungen gemessen wurde.

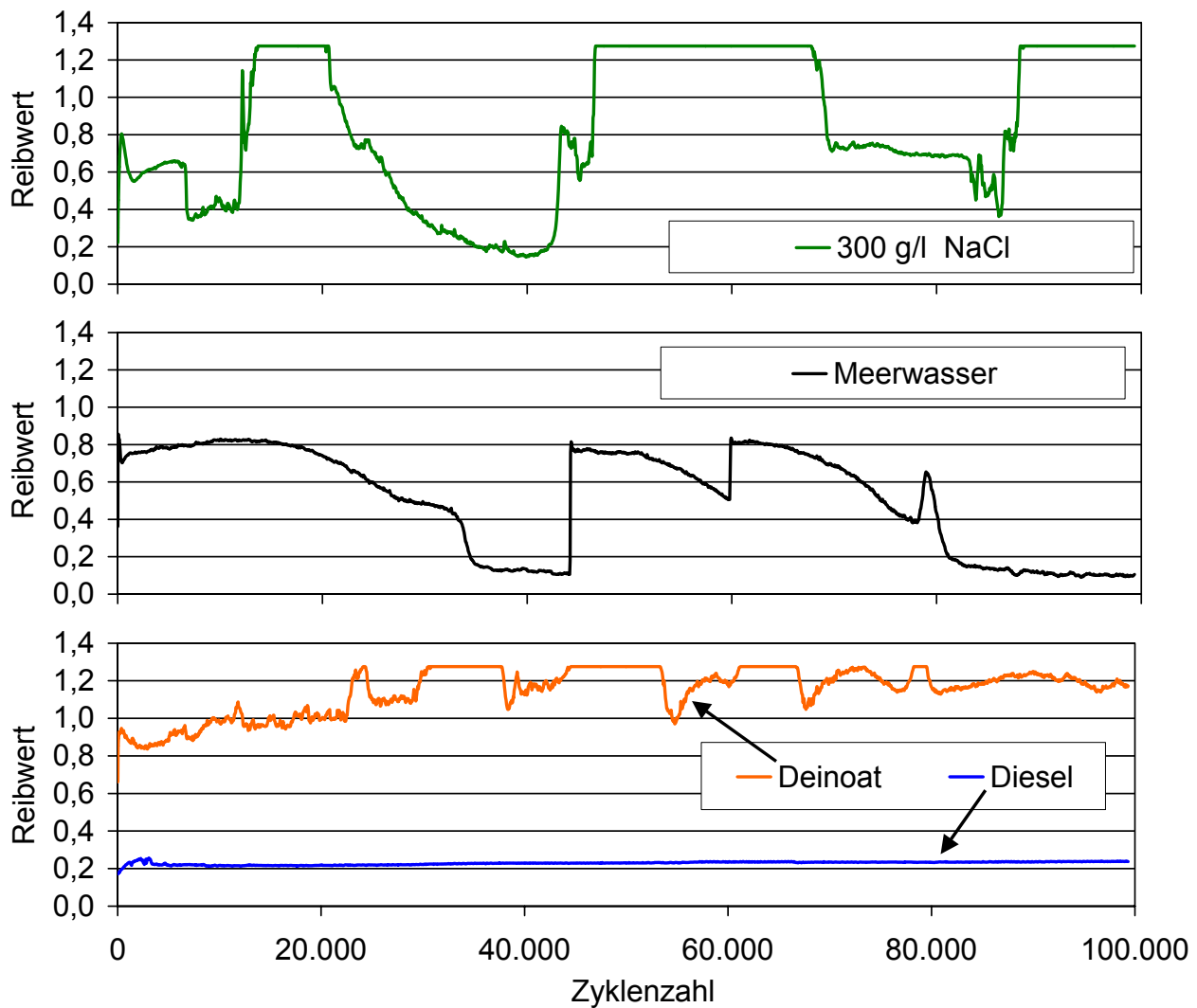


Abb. 157: Reibwertverläufe für den Grundwerkstoff 42CrMo4 in verschiedenen Medien, Siliziumnitridkugel, 10 N, 30 °C

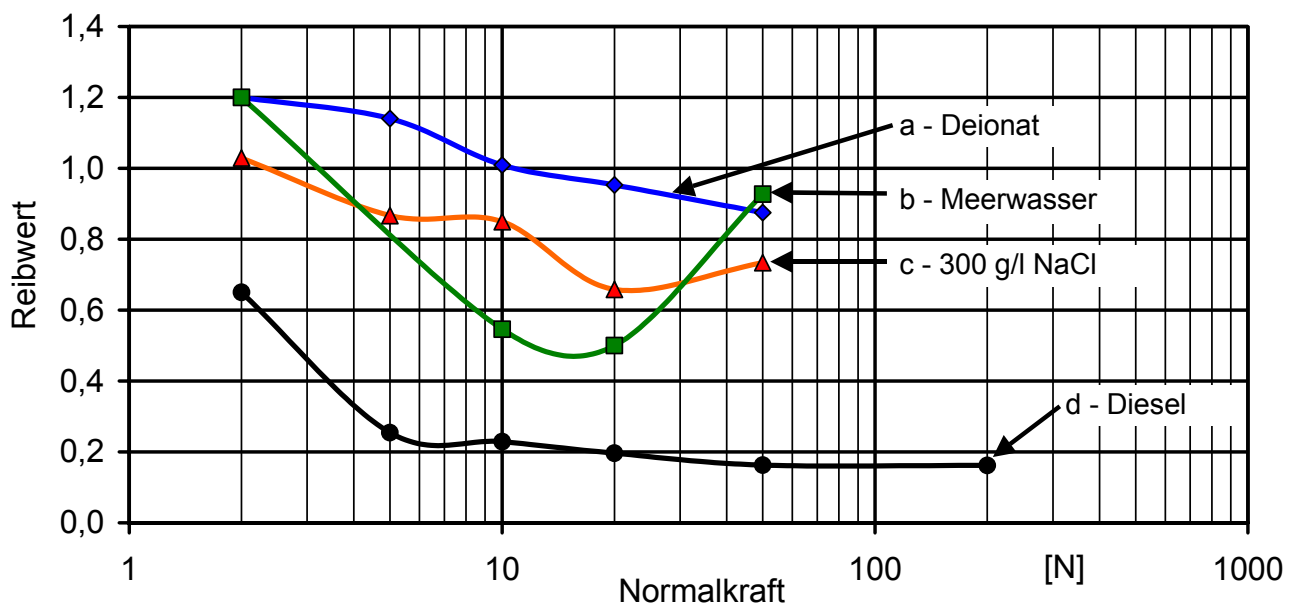


Abb. 158: Mittlerer Reibwert für Vergütungsstahl 42CrMo4 unbeschichtet, vergütet und poliert in verschiedenen Medien gegen eine Siliziumnitridkugel bei 30 °C



Auch bei allen anderen untersuchten Lasten wurden für die konzentrierte Natriumchlorid-Lösung der geringste mittlere Reibwert gemessen, Abb. 160. Dieser beträgt bei 50 N Last 0,07. Generell sind für alle Zwischenmedien mit zunehmender Last abnehmende mittlere Reibwerte festzustellen. Dabei werden für Diesel bei geringen Lasten die höchsten Werte gemessen, bei höheren Lasten gleich sich die Reibwerte an und liegen bei 50 N Last für alle Zwischenmedien außer konzentrierte Natriumchlorid-Lösung bei etwa 0,13.

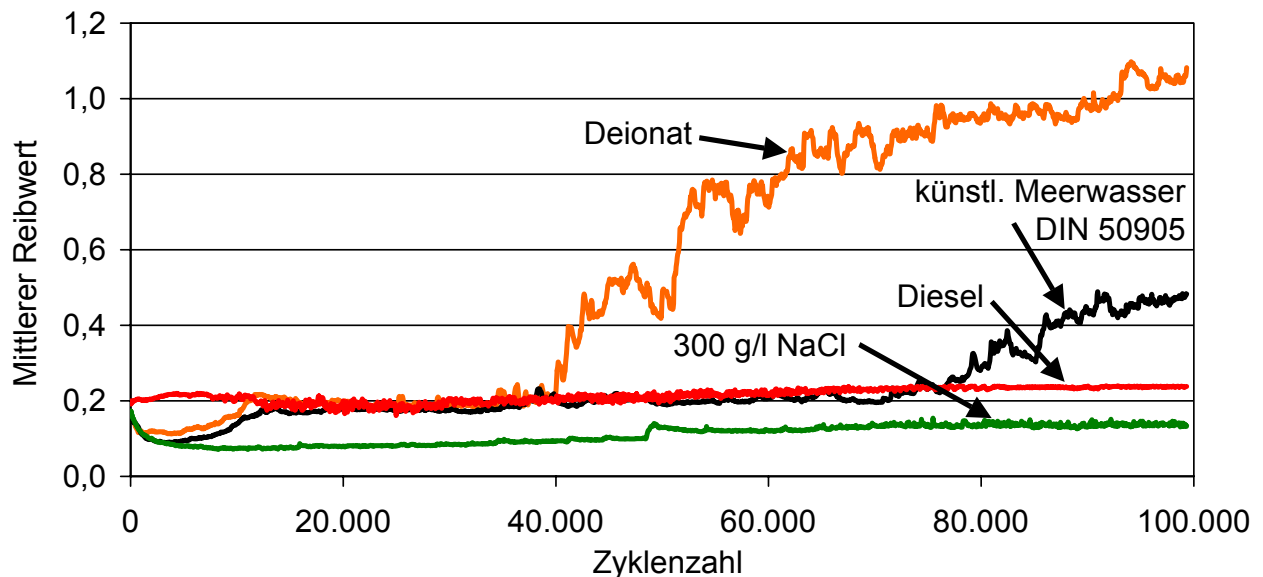


Abb. 159: Reibwertverläufe für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht in verschiedenen Medien, Siliziumnitridkugel, 10 N, 30 °C

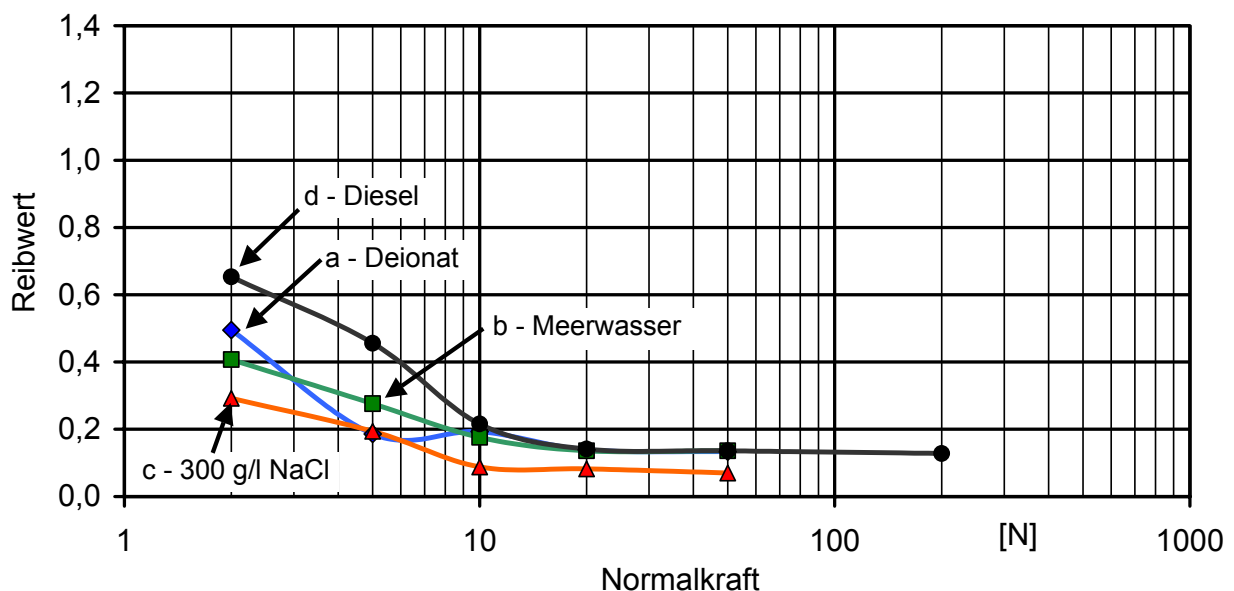


Abb. 160: Mittlerer Reibwert für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht in verschiedenen Medien gegen eine Siliziumnitridkugel bei 30 °C

Aus dem Anstieg des Reibwerts im Reibwertverlauf kann auf den Kontakt der Kugel mit dem Grundwerkstoff geschlossen werden, da für diesen die Reibwerte höher liegen. Dieser Zeitpunkt kann als Versagen der Schicht definiert und mit der entsprechenden Zyklenzahl angegeben werden. Im Diagramm wird diese Zyklenzahl bis zum Versagen über der

Last dargestellt, Abb. 161. Es ist zu sehen, dass für Diesel-Prüfkraftstoff erst bei 200 N ein Versagen der Schicht festgestellt werden konnte. Für die konzentrierte Natriumchlorid-Lösung trat das erste Mal ein Versagen der Schicht bei 50 N auf, Kurve c Abb. 161. Unterhalb der genannten Lasten wurde bis Versuchsende kein Reibwertanstieg festgestellt und die Verschleißspurtiefe überschritt auch nicht die Schichtdicke. Bei künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 und Deionat tritt das Versagen der Schicht schon bei geringen Lasten und mit steigender Last immer früher auf, Kurven b und a Abb. 161. Außerdem tritt es bei Deionat stets früher auf als bei künstlichem Meerwasser nach DIN 50905.

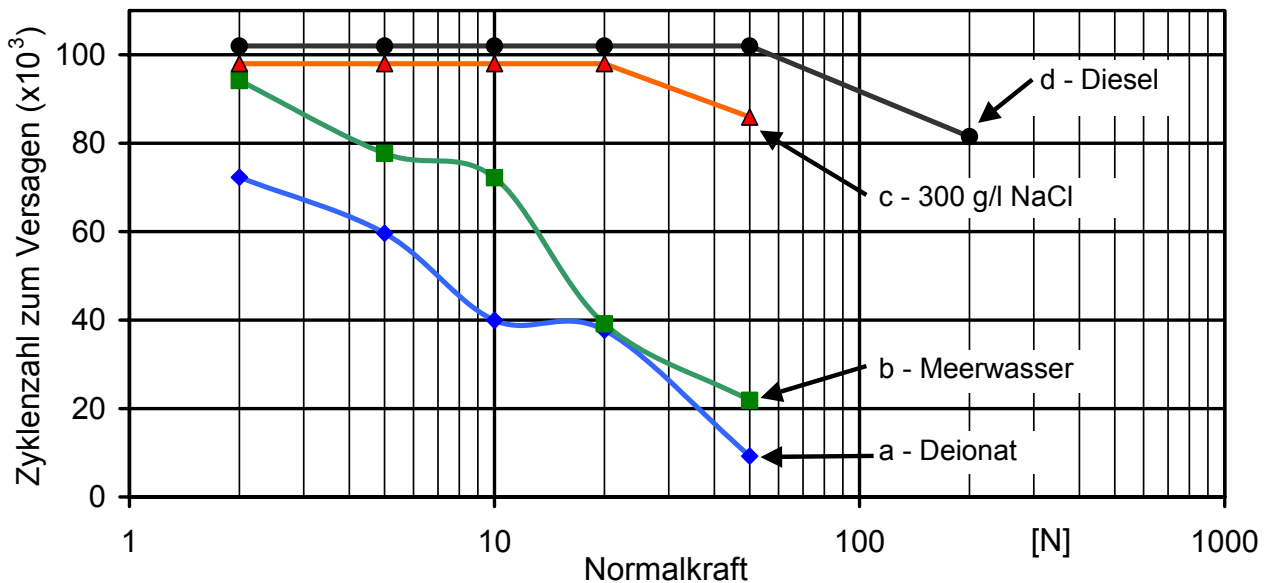


Abb. 161: Zyklenzahl bis zum Versagen für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht in verschiedenen Medien, Siliziumnitridkugel, 30 °C

### 6.3.2 Verschleiß

Als Verschleißkenngröße kann bei Schwing-Reib-Verschleiß-Versuch der volumenmäßige Materialabtrag an der Probe aus einem Profilschrieb (Tastschrieb) in der Mitte der Verschleißspur sowie an der Kugel durch das Ausmessen der Abplattung, die während des Versuchs entsteht, berechnet werden. Die Summe beider Größen ergibt den volumetrischen Gesamt-Verschleiß, der in Kubikmillimetern angegeben wird und im folgenden abhängig von der Last dargestellt wird.

Bei den Versuchen mit dem unbeschichteten Grundwerkstoff und Diesel-Prüfkraftstoff war bis zu einer Last von 20 N kein Verschleiß messbar, erst bei 50 N und 200 N war eine Verschleißspur sichtbar die ausgemessen werden konnte, Abb. 162. Das gleiche traf für die Kugeln dieser Versuche zu. Für die wässrigen Zwischenmedien sind die Verschleißwerte bis 20 N einander sehr ähnlich und deutlich höher. Bei 50 N ist eine gute Differenzierung möglich. Der höchste Verschleiß bei 50 N tritt mit künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 als Zwischenmedium auf (0,14 mm<sup>3</sup>), der zweithöchste Verschleiß tritt mit konzentrierter Natriumchlorid-Lösung auf (0,08 mm<sup>3</sup>) und der geringste Verschleiß mit

Deionat ( $0,05 \text{ mm}^3$ ). Für Diesel-Prüfkraftstoff liegt der Wert hier um zwei Größenordnungen niedriger ( $0,00021 \text{ mm}^3$ ), Abb. 162.

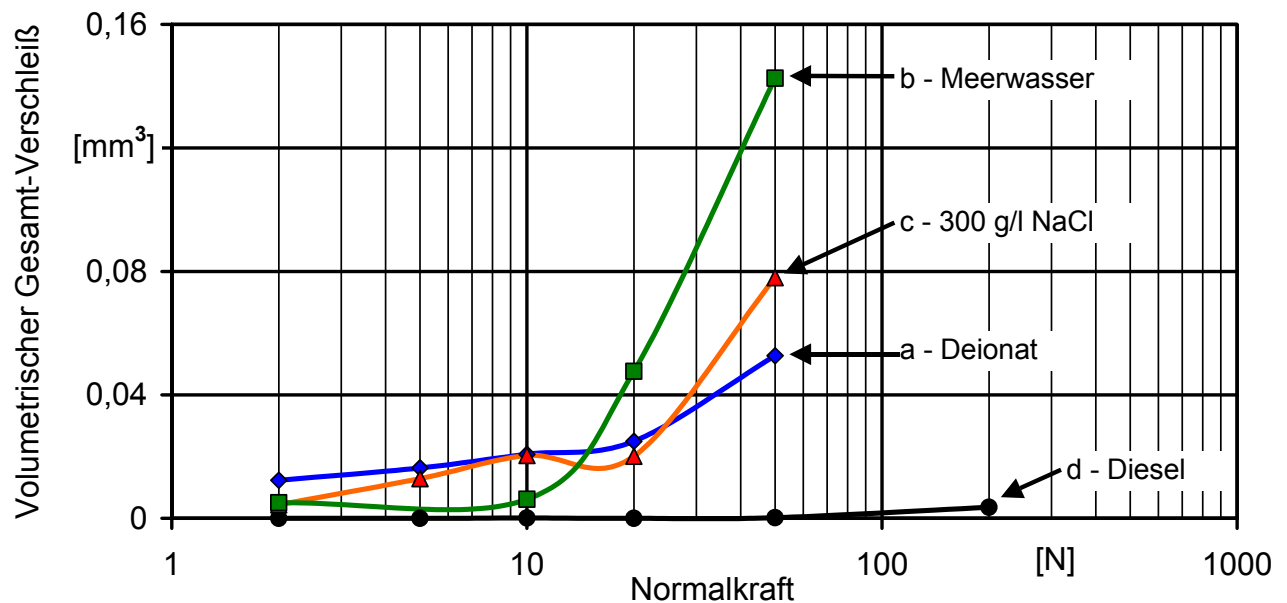


Abb. 162: Volumetrischer Gesamtverschleiß für Vergütungsstahl 42CrMo4 unbeschichtet, vergütet und poliert in verschiedenen Medien, Siliziumnitridkugel, 30 °C

Auch bei den Versuchen mit dem mit der gradierten Zirkoniumkarbidschicht sind die Verschleißwerte mit Diesel-Prüfkraftstoff als Zwischenmedium am geringsten, Abb. 163. Sie sind für 200 N Last am besten zu differenzieren und liegen bei dieser Last mit  $0,0023 \text{ mm}^3$  im beschichteten Zustand deutlich unter dem Wert von  $0,0036 \text{ mm}^3$  im unbeschichteten Zustand.

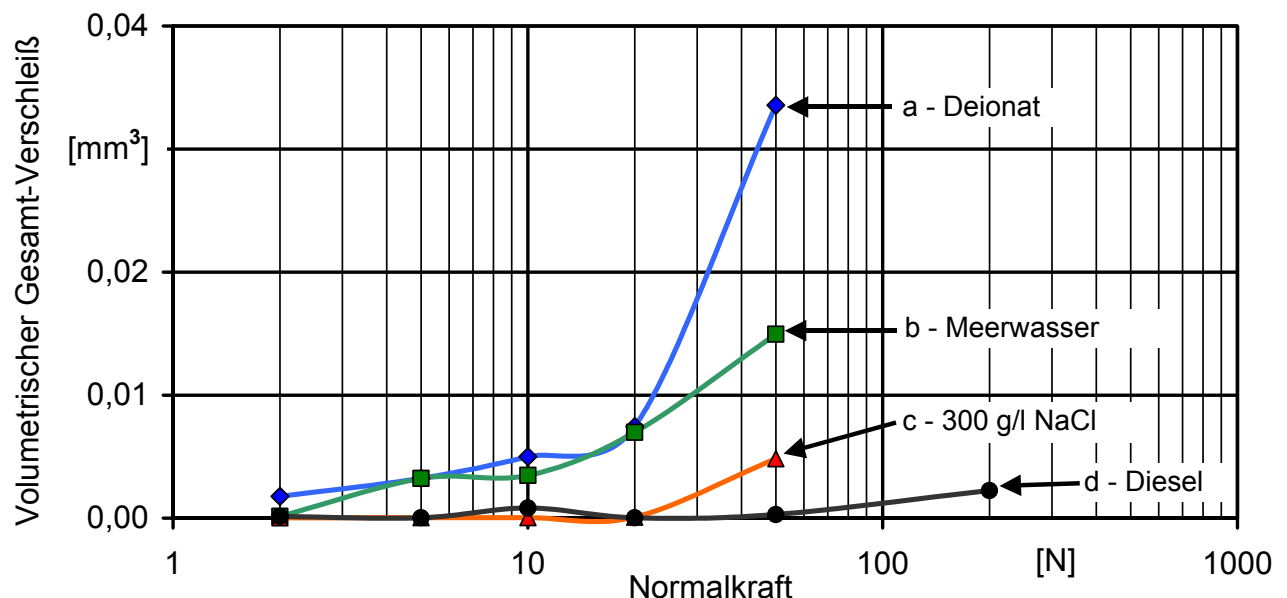


Abb. 163: Volumetrischer Gesamtverschleiß für eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht in verschiedenen Medien, Siliziumnitridkugel, 30 °C

Bis 20 N Last liegen die Verschleißwerte für die Versuche mit konzentrierter Natriumchlorid-Lösung als Zwischenmedium in der gleichen Größenordnung und sind äußerst gering.

Die Verschleißwerte mit den anderen beiden wässrigen Zwischenmedien sind um eine Größenordnung höher. Bei 50 N Last ist eine klare Differenzierung möglich. Es ergibt sich eine Reihung der Zwischenmedien nach der Größe des Verschleiß wie folgt: Deionat ( $0,034 \text{ mm}^3$ ), künstliches Meerwasser nach DIN 50905 ( $0,015 \text{ mm}^3$ ), konzentrierte Natriumchlorid-Lösung ( $0,005 \text{ mm}^3$ ) und Diesel-Prüfkraftstoff ( $0,0003 \text{ mm}^3$ ), Abb. 163.

### 6.3.3 Bewertung des Zwischenmediumseinflusses

Das Reibungs- und Verschleißverhalten unter mechanisch-korrosiver Komplexbeanspruchung, wie sie hier dargestellt wurde, wird durch die Viskosität und die Korrosivität der Zwischenmedien beeinflusst. Die Viskosität ist für Deionat und künstliches Meerwasser nach DIN 50905 nahezu identisch, für konzentrierte Natriumchlorid-Lösung ist sie höher und für Diesel-Prüfkraftstoff deutlich höher, Tab. 13. Die Korrosivität der wässrigen Medien nimmt in der genannten Reihenfolge ebenfalls zu. Diesel-Prüfkraftstoff hat dagegen keine korrosive Wirkung.

Die sehr ungleichmäßigen Reibwertverläufe für den unbeschichteten Grundwerkstoff erschweren die Bestimmung eines mittleren Reibwerts. Dennoch ist für diesen insgesamt ein abnehmender Reibwert mit zunehmender Viskosität festzustellen. Demgegenüber ist für den mit gradiertem Zirkoniumkarbid beschichteten Grundwerkstoff kein eindeutiger Einfluss der Viskosität festzustellen. Die mittleren Reibwerte liegen im gleichen Bereich wie die bei 50 % r.F. gemessenen Reibwerte, Kapitel 6.1.1.

Der Verschleiß des unbeschichteten Grundwerkstoffs wird im wesentlichen bestimmt durch die Korrosivität des Zwischenmediums überlagert vom Einfluss der Viskosität. So ist für hohe Lasten der Verschleiß mit künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 etwas höher als mit konzentrierter Natriumchlorid-Lösung als Zwischenmedium, obwohl dessen Korrosivität als geringer eingestuft wird. Dies ist auf die aufgrund des hohen Salzgehalt hohe Viskosität der konzentrierten Natriumchlorid-Lösung zurückzuführen. Beide Verschleißwerte liegen aber deutlich über dem für wenig korrosives Deionat, das die geringste Viskosität der untersuchten Zwischenmedien hat, ermittelten Wert.

Die Verschleißwerte für die gradierte Zirkoniumkarbidschicht sind etwa um den Faktor vier geringer als für den unbeschichteten Grundwerkstoff und werden im wesentlichen von der Viskosität des Zwischenmediums beeinflusst. Je größer diese ist desto geringer ist der Verschleiß. Auch mit Diesel-Prüfkraftstoff als Zwischenmedium, mit dem die Versuche generell sehr geringe Verschleißwerte ergaben, bewirkt die Beschichtung eine deutliche Absenkung des Verschleißes. Der Einfluss der Viskosität wird besonders bei der Zyklenzahl bis zum Versagen (Durchreiben) der Schicht deutlich. Je geringer die Viskosität ist desto früher wird die Schicht durchgerieben. Die unterschiedliche Korrosivität der Zwischenmedien hatte dagegen nur einen geringen Einfluss auf Reibung und Verschleiß.

Ein Grund dafür kann die für Korrosionsvorgänge ohne Polarisation von außen relativ kurze Versuchszeit von 1:23 h bei 100.000 Zyklen mit 20 Hz sein. Bei Verringerung der

mechanischen Beanspruchung und Verlängerung der Versuchszeit ist eine Verstärkung des Korrosionseinflusses möglich. Jedoch würde dann bei den Vergleichsversuchen mit dem wesentlich korrosionsanfälligeren Grundwerkstoff der Korrosionseinfluss sehr stark überwiegen und den Einfluss der Reibung überdecken. Außerdem wäre auch ein Vergleich mit den unter anderen Versuchsbedingungen durchgeführten Versuchen nicht möglich. Als Kompromiss wurde daher die Standardversuchsdauer von 1:23 h mit 100.000 Zyklen gewählt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei Versuchen mit dem unbeschichteten Grundwerkstoff der Einfluss der Korrosivität das Verschleißverhalten dominiert. Bei Versuchen mit einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht auf vergütetem Grundwerkstoff dominiert dagegen der Einfluss der Viskosität das Verschleißverhalten. Die Reibwerte sind für diese Schicht bei höheren Lasten nahezu unabhängig vom Zwischenmedium und vergleichbar den Werten bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit.

#### **6.4 Einfluss des Wasserstoffgehalts der Schicht**

Es ist bekannt, dass die Reibungs- und Verschleißigenschaften kohlenstoffhaltiger Schichten empfindlich auf Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Reaktivität der Atmosphäre reagieren [24, 32, 35]. Außerdem hat der Wasserstoffgehalt solcher Schichten einen deutlichen Einfluss auf Reibung und Verschleiß [31]. Daher sollte dies anhand ausgewählter Werkstoffverbunde untersucht werden.

Polarisationsversuche mit den im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Werkstoffverbunden ergaben, dass wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten, die amorphe Kohlenstoffzwischenlagen besitzen, im Vergleich zu den zunächst entwickelten und untersuchten wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten den Grundwerkstoff besonders gut vor Korrosion schützten, Zeile 3, Tab. 14. Etwas weniger ausgeprägt war dieses Verhalten bei den wasserstofffreien gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschichten mit vergleichbarem Schichtaufbau, Zeile 4, Tab. 14. Als eine Ursache dafür werden die amorphen Kohlenstoffzwischenlagen im Schichtaufbau angesehen, die als Sperrschicht für Fehler und in die Schicht eindringendes Korrosionsmedium fungieren.

Es war nun zu klären, wie sich der unterschiedliche Wasserstoffgehalt in den angesprochenen Schichten auf das Reibungs- und Verschleißverhalten in unterschiedlicher Atmosphäre auswirkt. Die Frage war, ob die wasserstofffreien Schichten mit besserem Korrosionsschutzvermögen im Vergleich zu den wasserstoffhaltigen Schichten vergleichbar gute Reib- und Verschleißigenschaften aufweisen. Außerdem sollte der grundsätzliche Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit und der Reaktivität der umgebenden Atmosphäre untersucht werden.

Hierzu wurden Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche in inertem Argon mit geringer Restfeuchte, in Luft mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit von 5 %, 50 % und 85 % und in

künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 durchgeführt. Die Reaktivität und die Feuchtigkeit der Atmosphäre nimmt dabei in der vorgestellten Reihenfolge zu. Die Last betrug für alle Versuche 20 N und die Temperatur 30 °C. Es wurden Siliziumnitrid-Kugeln als Gegenkörper eingesetzt, da diese selbst nicht korrodieren und somit eventuell entstehende Korrosionsprodukte eindeutig dem untersuchten Werkstoffverbund zugeordnet werden können. Exemplarisch wurde eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke als Vertreter für wasserstoffhaltige Zirkoniumkarbidschichten und eine ebenfalls wasserstoffhaltige industrielle DLC-Schicht mit 5,2 µm Schichtdicke als industrielle Referenzschicht untersucht, Zeile 1 und 2, Tab. 14. Außerdem wurde zwei der oben angesprochenen wasserstofffreien Schichten untersucht, Zeile 3 und 4, Tab. 14.

Tab. 14: Untersuchte Werkstoffverbund mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt

Ze. Nr.	Grundwerkstoff	Schicht	Struktur	Schichtdicke	Benennung der Schicht	
1	42CrMo4	V1	ZrCg-Ref	-	6,0 µm	Gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke
2		V1	DLC-5.2	-	5,2 µm	Industrielle DLC-Schicht
3		VP	CrCg-aC	MI	4,3 µm	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht
4		VP	ZrCg-aC	MI	5,1 µm	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht

#### 6.4.1 Reibwert

Zum Vergleich der Reibwerte wurden wie zuvor die mittleren Reibwerte in einem Bereich des Reibwertverlaufs bestimmt, in dem die Schicht noch unbeschädigt war und der Reibwert sich für gewisse Zeit stationär verhielt. Diese mittleren Reibwerte werden im folgenden für die unterschiedlichen Schichten abhängig von der Atmosphäre dargestellt, Abb. 164.

Es fällt auf, dass in inertem Argon und in trockener Luft mit 5 % r.F. für die jeweiligen Schichten ähnliche mittlere Reibwerte vorliegen. Die wasserstoffhaltigen Schichten weisen hier sehr niedrige und die wasserstofffreien Schichten sehr hohe Reibwerte auf. Ein besonders niedriger Reibwert kann bei der gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke in trockener Luft festgestellt werden, Abb. 164.

Dieser beträgt nur 0,036 und ist nahezu über die gesamte Versuchszeit konstant erst kurz vor Versuchsende ist ein Anstieg festzustellen, Abb. 165. In Argon dagegen wird nur für sehr kurze Zeit ein geringer Reibwert gemessen. Danach steigt dieser stark an. Ein Anstieg des Reibwerts deutet dabei meist auf eine Zerstörung der Schicht hin. Bei 50 % r.F., bei 85 % r.F. und in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 ist der Reibwert über die gesamte Versuchsdauer auf etwas höherem Niveau als bei 5 % r.F. konstant, Abb. 165. Vergleichbar dazu verhält sich die industrielle DLC-Schicht.

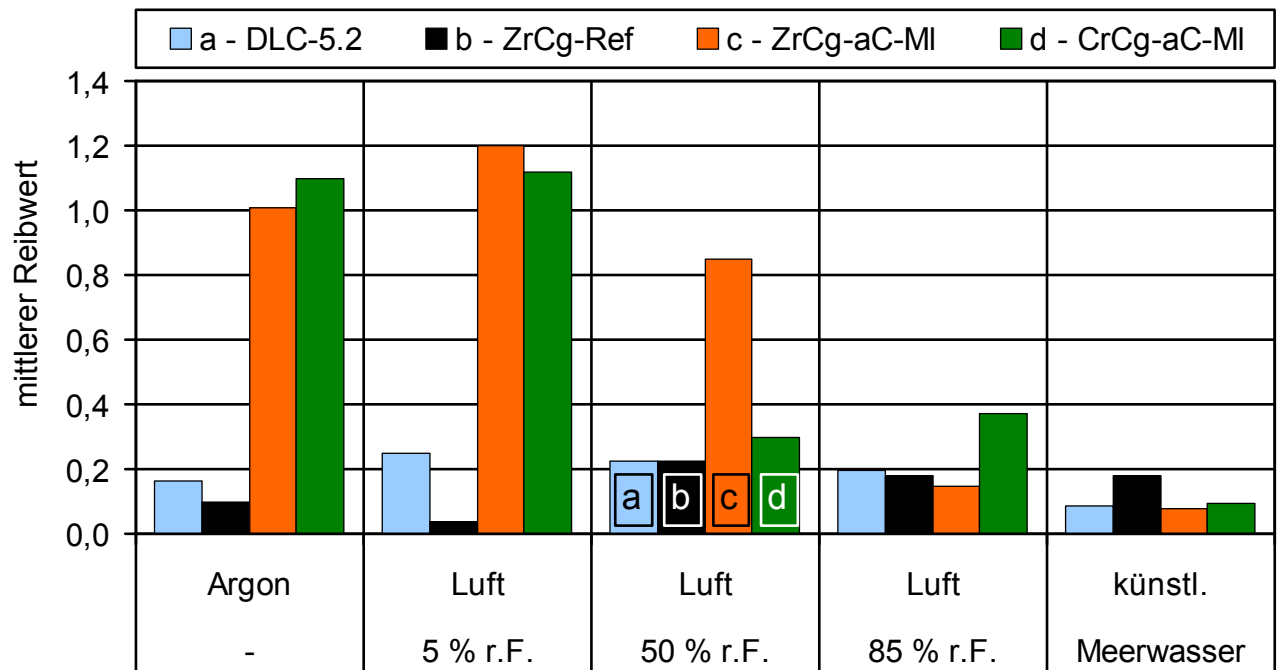


Abb. 164: Mittlere Reibwerte in unterschiedlicher Atmosphäre mit Siliziumnitrid-Kugel

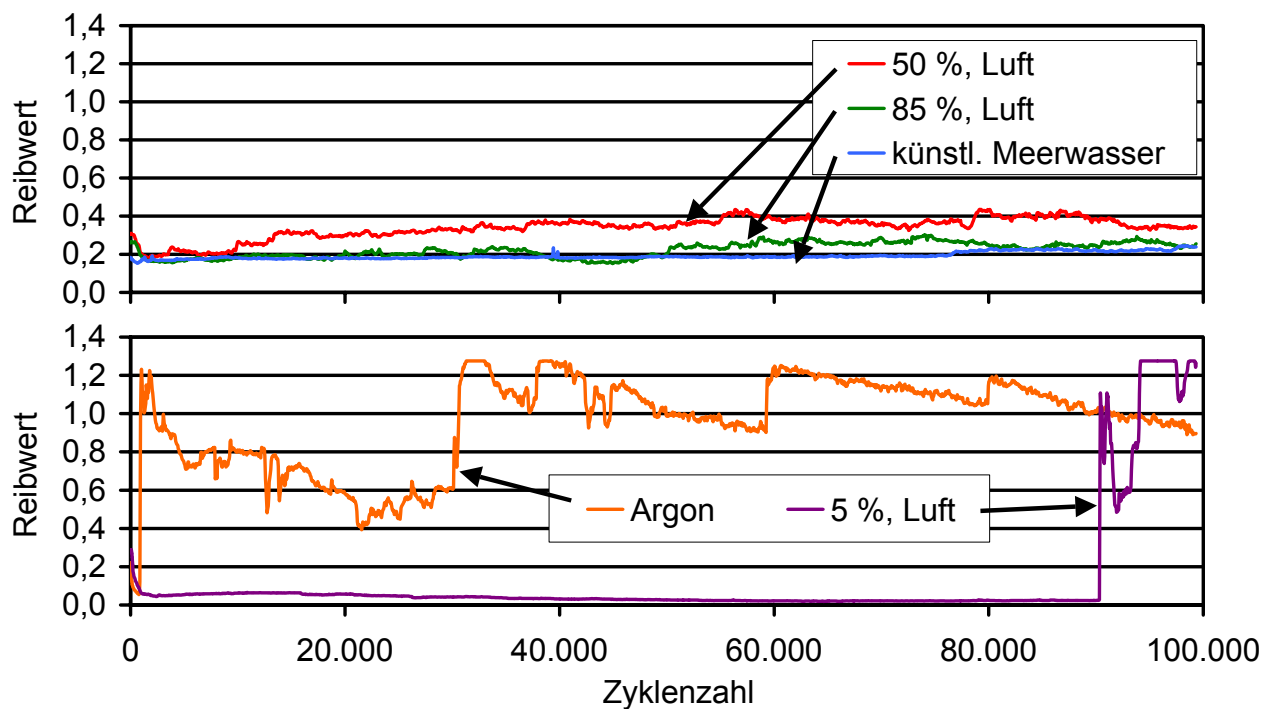


Abb. 165: Reibwertverläufe für eine wasserstoffhaltige gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6 µm Schichtdicke mit Siliziumnitrid-Kugel als Gegenkörper

Anhand der Reibwertverläufe der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbid-schicht kann bei allen Umgebungsmedien bis auf künstliches Meerwasser ein von Versuchsbeginn an höherer Reibwert mit einem frühzeitigen weiteren Reibwertanstieg beobachtet werden, Abb. 166. In trockener Luft und Argon sind direkt mit Versuchsbeginn sehr hohe Reibwerte mit einem weiteren Anstieg bis zur Grenze des Messbereichs bei 1,275 festzustellen, Abb. 166. Mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit bei 50 % r.F. und 85 % r.F. tritt dieser Anstieg später auf. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 da-

gegen ist der Reibwert über die gesamte Versuchszeit niedrig. Die Reibwertverläufe der wasserstofffreien gradierten Zirkoniumkarbidschicht sind vergleichbar zu diesen.

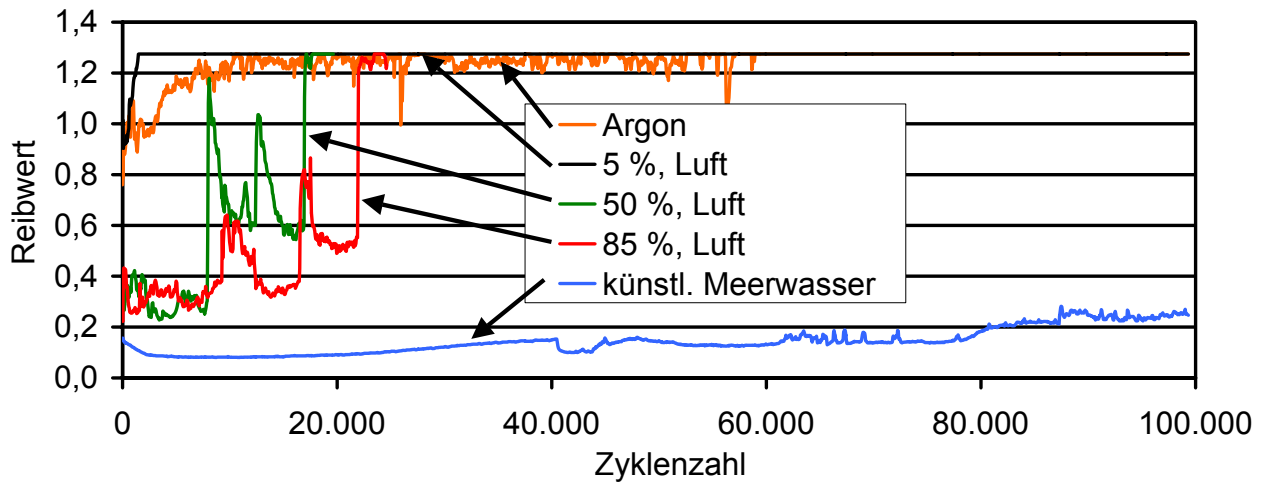


Abb. 166: Reibwertverläufe für eine wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbid-schicht mit Siliziumnitrid-Kugel als Gegenkörper

Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit gleichen sich insgesamt die Reibwerte einander an. Die Unterschiede zwischen wasserstoffhaltigen und wasserstofffreien Schichten werden geringer. Mit künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 als Zwischenmedium liegen die Reibwerte für alle Schichten im gleichen Bereich um 0,1, Abb. 164.

#### 6.4.2 Verschleiß

Als Verschleißkenngröße wurde der volumetrische Gesamtverschleiß gewählt, der die Summe des berechneten volumenmäßigen Abtrags an Kugel und Probe darstellt. In Argon liegen die Verschleißwerte zwischen  $0,075 \text{ mm}^3$  für die DLC-Schicht und  $0,044 \text{ mm}^3$  für die wasserstoffhaltige gradierte Zirkoniumkarbidschicht, Abb. 167. Es ist kein eindeutiger Einfluss des Wasserstoffgehalts feststellbar. Dagegen sind die Verschleißwerte der wasserstofffreien Schichten (Balken c und d) bei 5 % r.F. und bei 50 % r.F. um etwa eine Größenordnung höher als für die wasserstoffhaltigen Schichten.

Bei 85 % r.F. ist ebenfalls ein Unterschied zwischen wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen Schichten zu erkennen. Auch hier liegen die Verschleißwerte der wasserstoffhaltigen Schichten deutlich niedriger als die der wasserstofffreien. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 liegen die Verschleißwerte für alle Schichten nochmals deutlich niedriger. Eindeutig Unterschiede zwischen wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen Schichten in Bezug auf den Wasserstoffgehalt sind nicht mehr zu erkennen, Abb. 167. Exemplarisch sind im folgenden die Profilschriebe einiger ausgewählter Versuche dargestellt. Der Unterschied zwischen idealer Kugelkontur und Profilschrieb der Verschleißspur kann dabei zur Beurteilung der Aufteilung des Verschleißes auf Probe und Kugel herangezogen werden.

Aus der guten Übereinstimmung zwischen idealer Kugelkontur und Profilschrieb der Verschleißspur der wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht bei 5 % r.F. und



50 % r.F. kann geschlossen werden, dass der Verschleiß hier hauptsächlich an der Schicht auftrat, Abb. 168 und Abb. 169.

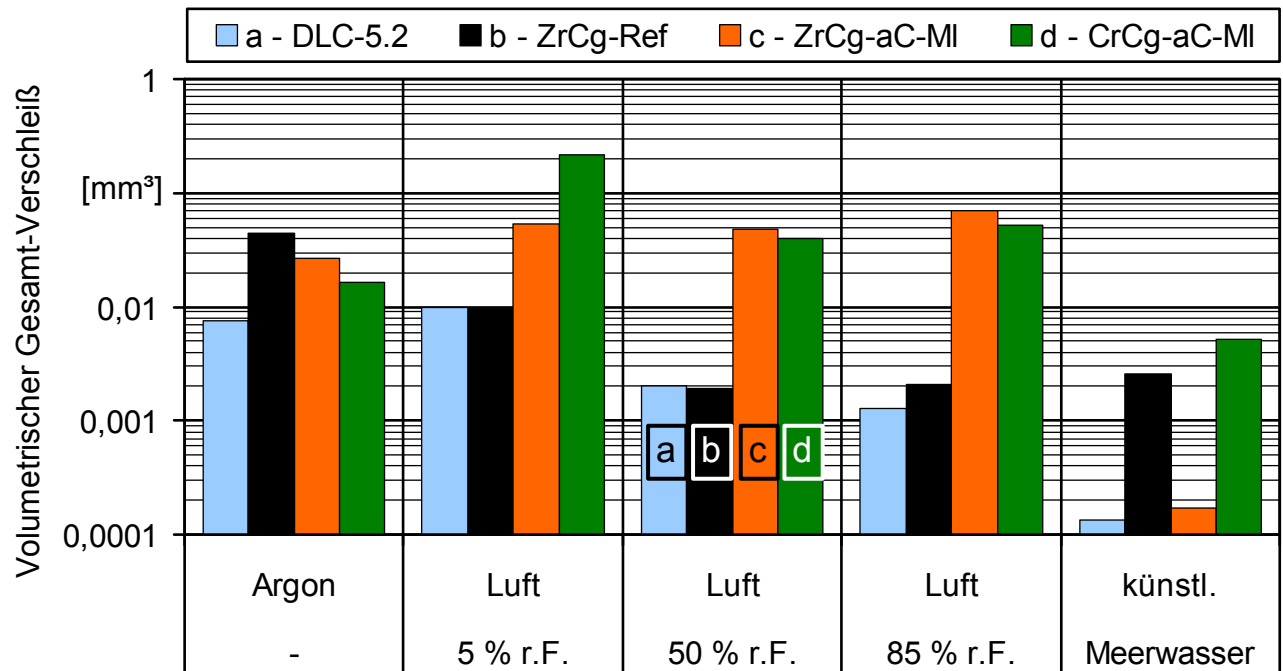


Abb. 167: Volumetrischer Gesamtverschleiß mit Siliziumnitrid-Kugel

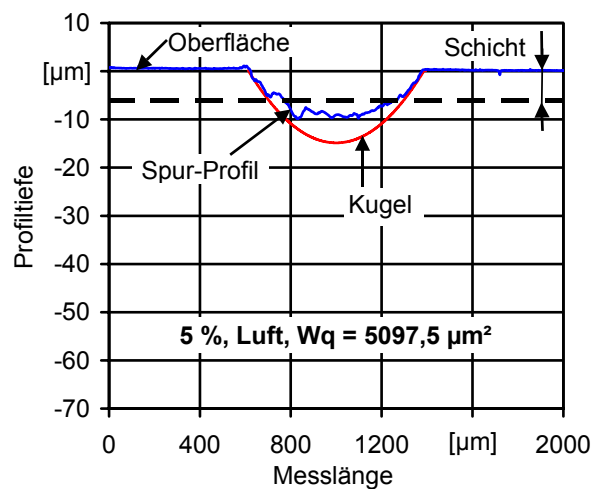


Abb. 168: Verschleißspur und Kugelkontur für ZrCg-Ref bei 5 % r.F.

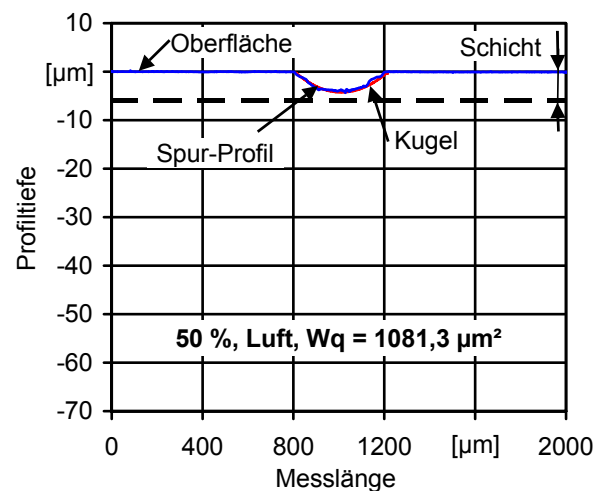


Abb. 169: Verschleißspur und Kugelkontur für ZrCg-Ref bei 50 % r.F.

Bei der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht ist anhand des Profilschriebs der Verschleißspur bei 5 % r.F. der deutlich größere Verschleiß im Vergleich zur wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht bei 5 % r.F. zu sehen, Abb. 170 und Abb. 171. Außerdem trat vor allem bei 50 % r.F. ganz erheblicher Kugelverschleiß auf. Denn das flache Verschleißspurprofil lässt im Vergleich zur idealen Kugelkontur auf eine starke Abplattung der Kugel schließen. Insgesamt ist der Verschleiß an Kugel und Schicht in trockener bis feuchter Luft bei den wasserstofffreien Schichten um den Faktor 10 bis 20 höher als bei den wasserstoffhaltigen.

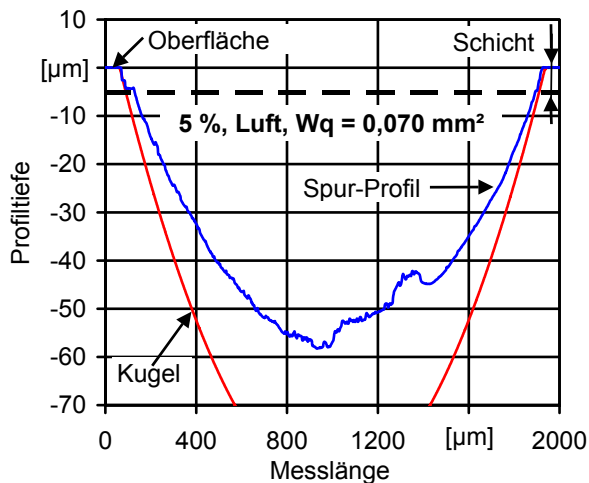


Abb. 170: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-MI bei 5 % r.F.

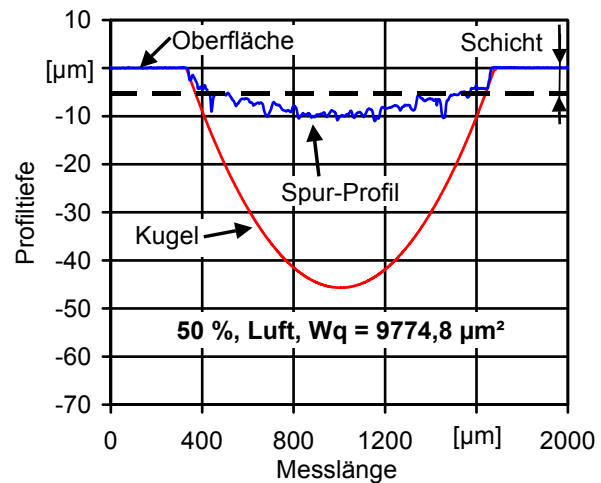


Abb. 171: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-MI bei 50 % r.F.

Anhand der gestrichelten Linie im Profilschrieb-Diagramm, welche die Schichtdicke darstellt, kann festgestellt werden, ob die Schicht in der Mitte der Verschleißspur bis zum Grundwerkstoff abgetragen wurde (Durchreiben) und dieser zum Verschleiß beigetragen hat oder nicht. Dies ist für die untersuchten Schichten in der folgenden Tabelle abhängig vom Umgebungsmedium dargestellt, Tab. 15. Es kann abgelesen werden, dass es in Argon und in Luft mit 5 % r.F. in jedem Fall zum Durchreiben der Schicht in der Mitte der Verschleißspur gekommen ist. Bei 50 % r.F. und 85 % r.F. wurde nur für die wasserstofffreien Schichten ein Durchreiben festgestellt. Entsprechend der geringen Verschleißwerte in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 kam es in diesem Medium in keinem Fall zum Durchreiben der Schicht.

Tab. 15: Übersicht zum Reibkontakt mit Siliziumnitrid-Kugel: War die Schicht nach Versuchsende bis zum Grundwerkstoff abgetragen?

Durchgerieben?	ZrCg-Ref	DLC-5.2	ZrCg-aC-MI	CrCg-aC-MI
Argon	ja	ja	ja	ja
5 % r.F.	ja	ja	ja	ja
50 % r.F.	nein	nein	ja	ja
85 % r.F.	nein	nein	ja	ja
künstl. Mw.	nein	nein	nein	nein

#### 6.4.3 Bewertung des Einflusses des Wasserstoffgehalts

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Hinblick auf den Reibwert mit keramischem Gegenkörper die wasserstoffhaltigen den wasserstofffreien Schichten vor allem bei geringen Luftfeuchtigkeiten und in Argon überlegen sind. Unter diesen Bedingungen sind die Reibwerte der wasserstofffreien Schichten bis zu 10 mal höher. Bei 85 % r.F. und in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind diese Unterschiede im Reibwert dagegen weniger stark ausgeprägt.

Da die Reibleistung gleich der Reibkraft multipliziert mit dem Weg ist und die Reibkraft bei geringerem Reibwert geringer ist, ist bei konstantem Reibweg (Zyklenzahl  $\times$  Hub), wie hier gegeben, die im Reibkontakt umgesetzte Energie bei geringerem Reibwert geringer. Demzufolge wird im Reibkontakt bei den wasserstoffhaltigen Schichten weniger Energie umgesetzt als bei den wasserstofffreien Schichten.

Dies kann einer der Gründe sein, die zu geringerem Verschleiß an den wasserstoffhaltigen Schichten führen. Vor allem bei 5 % r.F. und bei 50 % r.F. ist der Verschleiß an diesen Schichten deutlich geringer als der der wasserstofffreien. Der summierte Verschleiß von Kugel und Schicht ist bis 85 % r.F. bei den wasserstoffhaltigen Schichten um den Faktor 10 bis 20 geringer als bei den wasserstofffreien. Mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit wird dieser Effekt aufgrund der kühlenden und schmierenden Wirkung der Feuchtigkeit schwächer. Es ist von der Ausbildung eines Feuchtigkeitsfilms auf der Oberfläche auszugehen. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 mit maximaler Kühl- und Schmierwirkung sind keine eindeutigen Unterschiede bei Verschleiß und Reibwert mehr zu erkennen, da keine Trockenreibung mehr vorliegt sondern Mischreibungszustände überwiegen.

Ein weiterer Grund für die mit zunehmender Luftfeuchtigkeit abnehmenden Reibwerte der wasserstofffreien Schichten ist die Abschirmung bzw. Absättigung freier Kohlenstoffbindungen in der Schicht durch Wassermoleküle bzw. Sauerstoff [31]. In inerter Argonatmosphäre und in trockener Luft führen freie Kohlenstoffbindungen, die in der amorphen Struktur wasserstofffreier Schichten stets vorhanden sind, zu besonders starken adhäsiven Kräften zwischen der Reibpartnern. Dies bewirkt einen hohen Reibwert und starken Verschleiß [31].

Bei den wasserstoffhaltigen Schichten bindet der eingebaute Wasserstoff solche freien Kohlenstoffbindungen zum großen Teil ab und vermindert damit von vornherein das Entstehen starker Adhäsionskräfte zwischen den Reibpartnern [31, 32], Kapitel 2.2.2 und 2.2.4. Hinzu kommt bei den wasserstoffhaltigen Schichten, die besonders bei geringer Luftfeuchtigkeit und in Argon wirksame Grafitisierung, die durch die Umwandlung diamantähnlichen in grafitähnlichen Kohlenstoff eine Trockenschmierung durch Grafit bewirkt [23, 24], Kapitel 2.1.6.

Der mit zunehmender Luftfeuchtigkeit entstehende Feuchtigkeitsfilm auf der Oberfläche wirkt kühlend. Er verringert so die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten hoher Blitztemperaturen im Reibkontakt, die für die Grafitisierung notwendig sind. Außerdem wird durch die Feuchtigkeit die Ausbildung grafitreicher Transferschichten auf dem Gegenkörper, welche die Reibung zusätzlich vermindern, behindert. In der Folge wird der Unterschied im Reibwert zwischen wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen Schichten mit zunehmender Luftfeuchtigkeit immer geringer.

Durch den Übergang zu teilweise hydrodynamischer Reibung in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 (Mischreibungszustände) mit einer Trennung der reibenden Oberflächen

durch das Zwischenmedium verlieren diese Vorgänge noch weiter an Bedeutung und wasserstoffhaltige und wasserstofffreie Schichten verhalten sich nahezu gleich. Hierzu sei noch angemerkt, dass wie im vorigen Kapitel zum Einfluss verschiedener Zwischenmedien zu sehen war auch der Reibwert des unbeschichteten Grundwerkstoffs gegen Siliziumnitrid in künstlichem Meerwasser nur wenig über dem für die Schichten gemessenen lag.

Im Hinblick auf den Einsatz der Schichten im Reibkontakt in mediumsberührten Bereichen von Pumpen kann geschlussfolgert werden, dass der Wasserstoffgehalt der Schichten im Normalbetrieb eine eher untergeordnete Rolle spielt. Jedoch ist beim Auftreten außergewöhnlicher Betriebszustände, wie z.B. Trockenlauf durch Mediumsmangel, für eine wasserstoffhaltige Schicht mit deutlich geringerem Verschleiß und damit verbunden mit einer deutlich geringeren Beschädigung der Pumpe zu rechnen.

## **6.5 Einfluss des Gegenkörpermateri als**

Im vorangegangenen Kapitel wurden die wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen Schichten in Kombination mit Siliziumnitrid-Kugeln als Gegenkörper untersucht, Tab. 14. Da Siliziumnitrid selbst nicht korrodiert und kein Eisen enthält, konnten so eisenhaltige Transferschichten und Korrosionsprodukte eindeutig dem untersuchten Werkstoffverbund zugeordnet werden. Vergleichend dazu wurden auch Versuche mit Kugeln aus dem Wälzlagerstahl 100Cr6, Härte etwa 800 HV0.3, bei 20 N durchgeführt. Dieser ist nicht so hart ist wie keramisches Siliziumnitrid und neigt zur Oxidation.

### **6.5.1 Reibwert**

Im Diagramm sind exemplarisch für die wasserstoffhaltige gradierte Zirkoniumkarbid-schicht und für die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht jeweils die mittleren Reibwerte mit Siliziumnitrid-Kugel und mit 100Cr6-Kugel als Gegenkörper nebeneinander dargestellt, Abb. 172. Die Ergebnisse der DLC-Schicht und der wasserstoff-freien Zirkoniumkarbidschicht sind vergleichbar. Es fällt auf, dass bei der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht die mittleren Reibwerte für Argon und bei geringer Luftfeuchtigkeit mit 100Cr6-Kugel als Gegenkörper sehr viel geringer sind als mit Siliziumnitrid-Kugel als Gegenkörper. Für die wasserstoffhaltige gradierte Zirkoniumkarbid-schicht ist der Unterschied dagegen nur gering. Ab 50 % r.F. ist mit zunehmender Luftfeuchtigkeit eine Angleichung der Reibwerte für beide Schichten festzustellen und die Unterschiede infolge der unterschiedlichen Gegenkörpermateri als sind nicht mehr signifikant.

Den Reibwertverläufen für die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht in Kombination mit einer 100Cr6-Kugel ist zu entnehmen, dass im Vergleich zur Siliziumnitridkugel nicht nur der Reibwert bei geringer Luftfeuchtigkeit geringer ist, sondern auch, dass der Reibwertanstieg infolge einer Schädigung der Schicht deutlich später auftritt, Abb. 166 und Abb. 173.

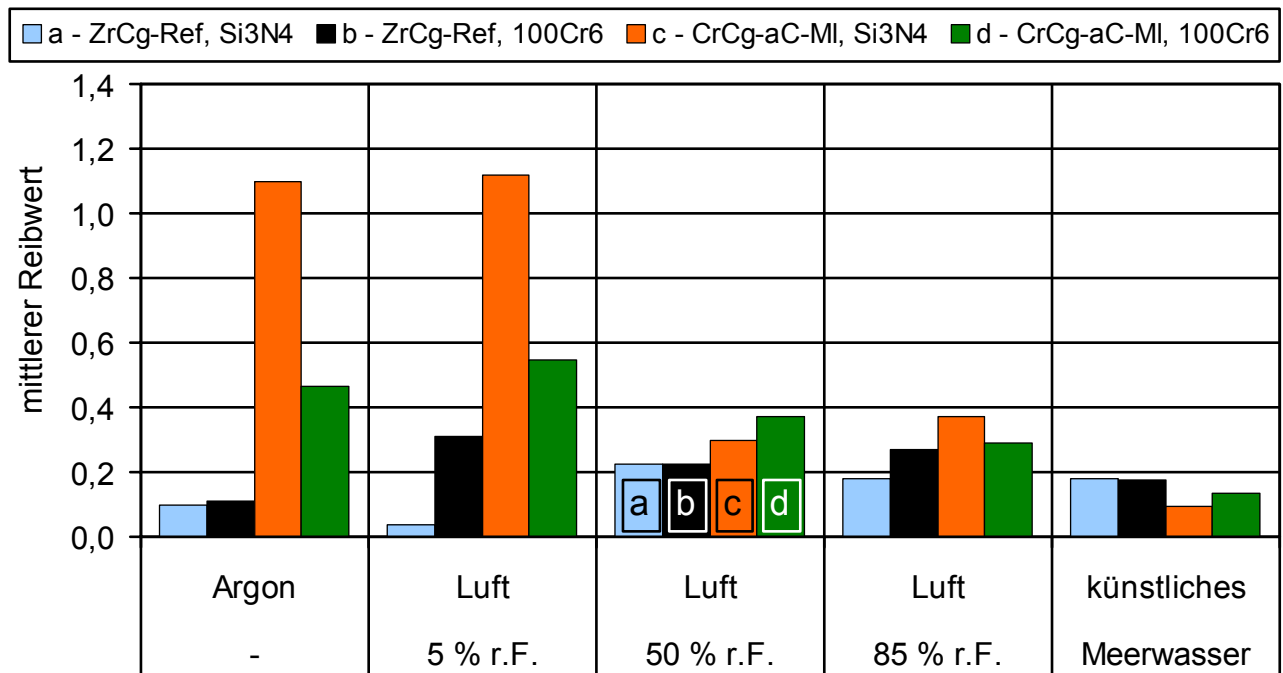


Abb. 172: Mittlere Reibwerte für Siliziumnitrid-Kugeln (a + c) und 100Cr6-Kugeln (b + d)

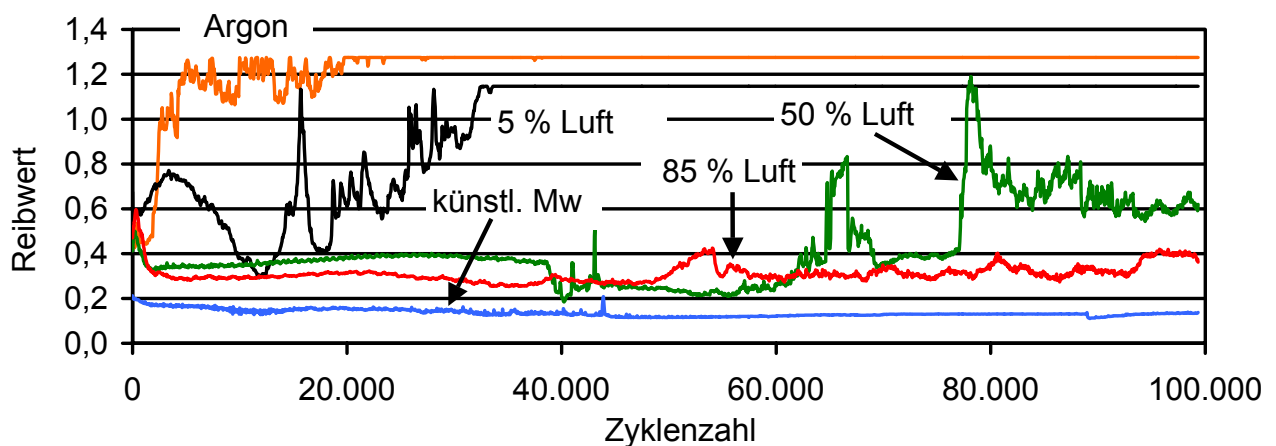


Abb. 173: Reibwertverläufe für eine wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbid-schicht mit 100Cr6-Kugel als Gegenkörper bei 20 N

### 6.5.2 Verschleiß

Der volumetrische Verschleiß wird grundsätzlich mit Näherungsformeln als Summe von Kugel- und Probenverschleiß aus den Abmessungen der Abplattung an der Kugel und dem Verschleißspurprofil ermittelt, Kapitel 4.2.4.3. Den Profilschrieben der Verschleißspur der wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht und der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht ist bei trockener Luft eine starke Abplattung der Kugel zu entnehmen, Abb. 174 bis Abb. 177. Für diesen Fall hat sich herausgestellt, dass der berechnete volumetrische Verschleiß sehr große Abweichungen von den tatsächlichen Werten hatte, so dass an dieser Stelle auf eine Auswertung verzichtet wurde. Der Grund dafür ist, dass der planimetrische Verschleiß der Probe  $W_q$  über den Kugeleratzradius  $R'$  auch in den Verschleißwert der Kugel  $W_{V,Kugel}$  mit eingeht und so der berechnete Kugel-

verschleiß bei sehr geringem Probenverschleiß  $W_q$  aber hohem Kugelverschleiß, wie im vorliegenden Fall, zu gering ist.

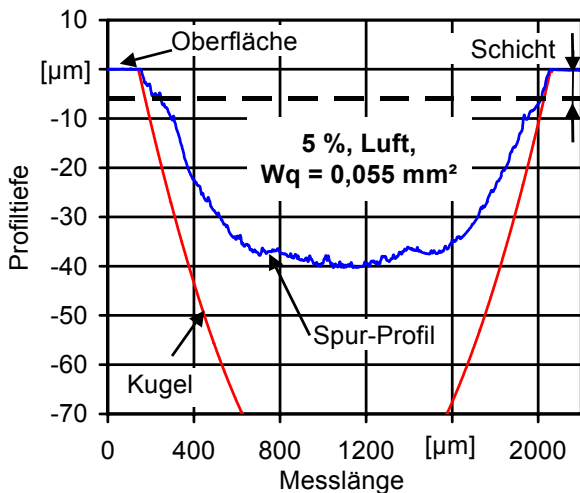


Abb. 174: Verschleißspur und Kugelkontur für ZrCg-Ref (6 µm) bei 5 % r.F.

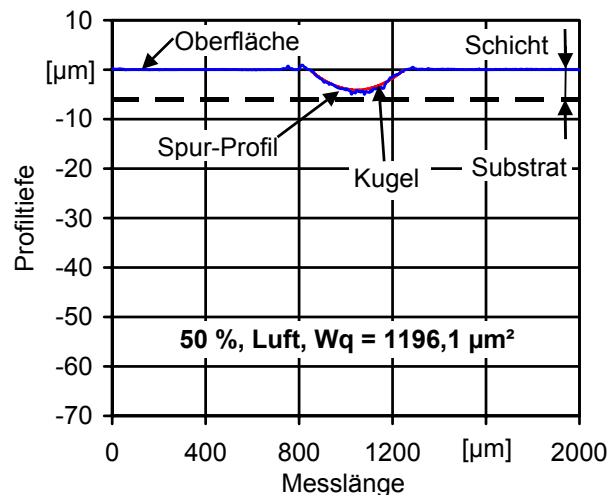


Abb. 175: Verschleißspur und Kugelkontur für ZrCg-Ref (6 µm) bei 50 % r.F.

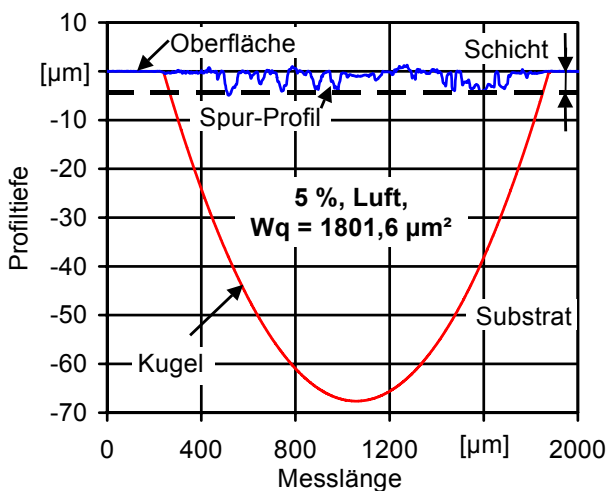


Abb. 176: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-MI bei 5 % r.F.

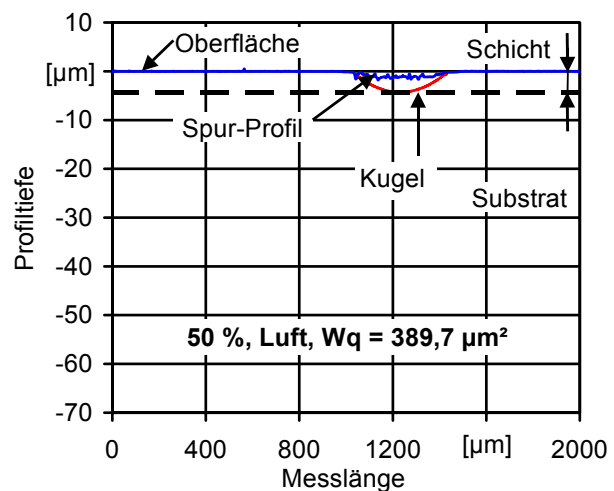


Abb. 177: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-MI bei 50 % r.F.

Aber anhand der Profilschriebe der Verschleißspur, die hier exemplarisch für 5 % r.F. und für 50 % r.F. dargestellt sind, kann der Verschleiß bewertet werden, Abb. 174 bis Abb. 177. In Argon und bei 5 % r.F. tritt starker Verschleiß auf, der bei den wasserstofffreien Schichten vornehmlich die Kugel betrifft und bei den wasserstoffhaltigen Schichten etwas gleichmäßiger zwischen Kugel und Probe verteilt ist. Als Ursache für den hohen Kugelverschleiß kann die unterschiedliche Härte der Reibpartner betrachtet werden. Sie ist für die 100Cr6 Kugel geringer als für beide Schichten, wobei die wasserstofffreien Schichten härter sind als die wasserstoffhaltigen und weniger Verschleiß aufweisen. Bei 50 % r.F., 85 % r.F. und in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 ist der Verschleiß insgesamt deutlich geringer und die Schicht wird nicht bis zum Grundwerkstoff abgetragen (durchgerieben), Tab. 16.

Tab. 16: Übersicht zum Reibkontakt mit 100Cr6-Kugel bei 20 N: War die Schicht nach Versuchsende bis zum Grundwerkstoff durchgerieben?

Durchgerieben?	ZrCg-Ref	DLC	ZrCg-aC-MI	CrCg-aC-MI
Argon	ja	ja	ja	ja
5 % r.F.	ja	nein	ja	nein
50 % r.F.	nein	nein	nein	nein
85 % r.F.	nein	nein	nein	nein
künstl. Mw.	nein	nein	nein	nein

### 6.5.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Um die Ursache für die geringeren Reibwerte der wasserstofffreien Schichten in Kombination mit metallischen 100Cr6-Kugeln im Vergleich zu keramischen Siliziumnitrid-Kugeln zu ermitteln, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Verschleißspuren und der Kugeln ausgewertet. Bei 5 % r.F. und weniger ausgeprägt in Argon, das ebenfalls Spuren von Sauerstoff enthält, ist in und neben der Verschleißspur sowie an der Kugel starke Oxidation (Passungsrost) festzustellen, Abb. 178 und Abb. 179. Bei 50 % r.F. und 85 % r.F. ist dies nicht der Fall, Abb. 180 und Abb. 181. Erst in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 tritt verstärkt Korrosion des Eisens der Kugel auf (Rotrostbildung), die sich aber aufgrund des vorherrschenden Mischreibungszustands nicht signifikant auf die Reibwerte auswirkt.

Es handelt sich demnach bei geringer Luftfeuchtigkeit um eine trockene Oxidation des Eisens der 100Cr6-Kugel und nicht um Korrosion. Diese tribochemischen Reaktionen führen zur Entstehung einer Transferschicht aus Eisenoxid, die beide Reibpartner trennt kann. Das dies in begrenztem Umfang auch in Argon der Fall ist, weist darauf hin, dass hier noch Reste von Sauerstoff in der Atmosphäre enthalten sind. Bei keramischen Siliziumnitrid-Kugeln findet keine solche Oxidation statt und Eisenoxid-Transferschichten treten nicht auf.

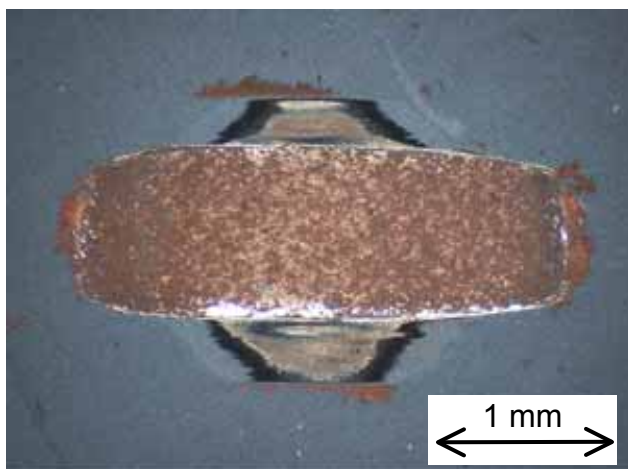


Abb. 178: Verschleißspur für CrCg-aC-MI, 5 % r.F. mit 100Cr6-Kugel (32x)

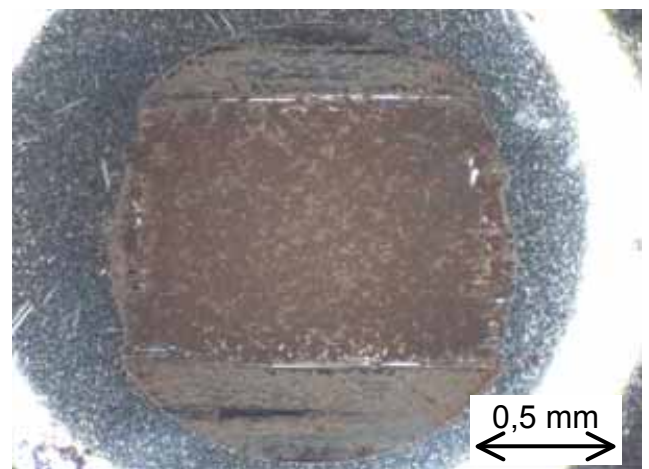


Abb. 179: Kugelabplattung für CrCg-aC-MI, 5 % r.F. mit 100Cr6-Kugel (50x)



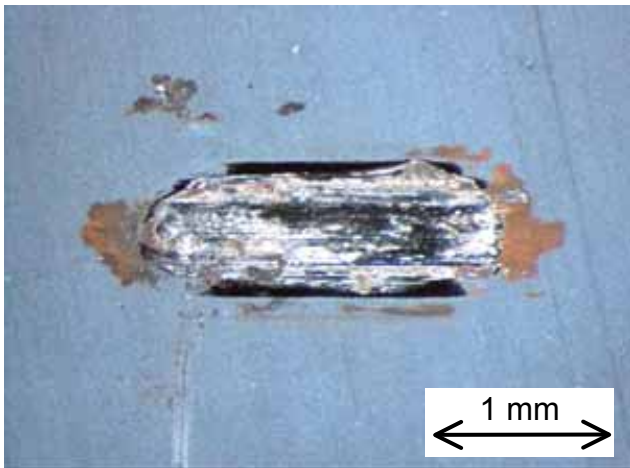


Abb. 180: Verschleißspur für CrCg-aC-MI, 50 % r.F. mit 100Cr6-Kugel (32x)

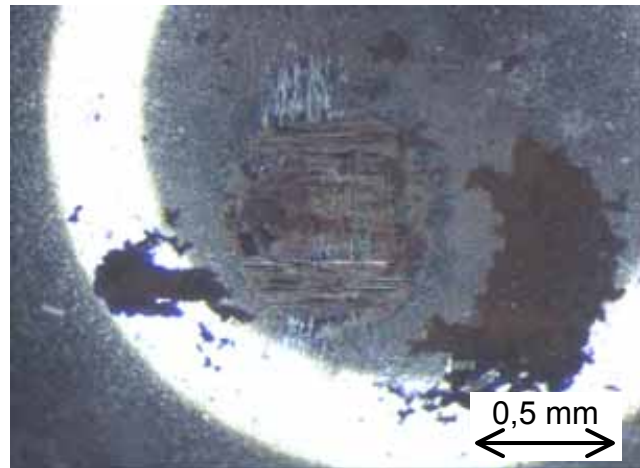


Abb. 181: Kugelabplattung für CrCg-aC-MI 50 % r.F. mit 100Cr6-Kugel (50x)

#### 6.5.4 Bewertung des Einflusses des Gegenkörpermateri als

Mit Wälzlagerstahl 100Cr6 als Reibpartner verringern sich die Reibwerte der wasserstofffreien Schichten gegenüber keramischen Siliziumnitrid vor allem unter trockenen Bedingungen bei 5 % r.F. und in Argon aufgrund der Ausbildung einer Eisenoxid-Transferschicht. Dabei handelt es sich um als Passungsrost bekannte Oxidationsprodukte des Eisens der Kugel. Die relativ zum Stahl sehr harten Partikel verstärken jedoch trotz Reibwertreduktion den Kugverschleiß und führen zu einer starken Abplattung der Kugel. Der Verschleiß an den wasserstofffreien Schichten ist dagegen sehr gering und sogar geringer als der der wasserstoffhaltigen Schichten, bei denen kein signifikanter Einfluss des Gegenkörpermateri als auf den Verschleiß feststellbar ist.

Der mit zunehmender Luftfeuchtigkeit entstehende Feuchtfilmschwächt den Effekt der Reibwertreduktion bei den wasserstofffreien Schichten ab, da er durch seine kühlende Wirkung die Oxidation hemmt und gleichzeitig als trennender Schmierfilm wirkt. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 kommt es zur Korrosion der 100Cr6-Kugel. Dies wirkt sich jedoch nicht wesentlich auf Reibwert und Schichtverschleiß aus.

Trotz der beschriebenen Reibwertreduktion sind die mittleren Reibwerte der wasserstofffreien Schichten in Kombination mit einem metallischem Gegenkörper immer noch höher als die der wasserstoffhaltigen Schichten, bei denen kein signifikanter Einfluss des Gegenkörpermateri als auf den Reibwert feststellbar ist.

### 6.6 Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoff-Decklagen

In Polarisationsversuchen hatte sich ein sehr gutes Korrosionsschutzvermögen der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten gezeigt. Die Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche ergaben jedoch durchweg höhere Reib- und Verschleißwerte für diese wasserstofffreien Schichten im Vergleich zu den wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten.



Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit einem vergleichbaren Aufbau, wie dem der zuvor untersuchten wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht, aber mit drei leicht unterschiedlichen Decklagen aus wasserstoffhaltigem amorphen Kohlenstoff entwickelt und auf plasmanitriertem Grundwerkstoff abgeschieden. Im unteren Teil weisen diese Schichten den für ein gutes Korrosionsschutzvermögen nachgewiesenermaßen vorteilhaften mehrlagigen Aufbau der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht auf. Die Kohlenstoff-Decklagen sind vergleichbar dem oberflächennahen Bereich der wasserstoffhaltigen Zirkoniumkarbidschichten, die ein gutes Reibungs- und Verschleißverhalten besitzen. Die drei Schichten unterscheiden sich im wesentlichen in ihrer Schichtdicke die aus unterschiedlichen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklagen resultiert, siehe auch Kapitel 3.5. Die 6,5 µm dicke Schicht besitzt eine dichtere mittels Lichtbogenverdampfens (Arc-Verfahren) hergestellte Decklage, Zeile 2, Tab. 17. Die 8 µm dicke Schicht weist eine etwas dickere mittels Reaktivgas-Magnetronspütern abgeschiedene Decklage sowie etwas dickere amorphe Kohlenstoffzwischenlagen auf, Zeile 3, Tab. 17. Die dritte Schicht ist aufgrund einer ebenfalls mittels Reaktivgas-Magnetronspütern hergestellten sehr dicken wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage 10 µm stark, Zeile 4, Tab. 17.

Tab. 17: Untersuchte Schichten auf plasmanitriertem Grundwerkstoff

Ze. Nr.	Grundwerkstoff	Schicht	Struktur	Schichtdicke	Benennung der Schicht	
1	42CrMo4	VP	CrCg-aC	MI	4,3 µm	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht
2		VP	CrCg-aC-H	MI-6.5	6,5 µm	Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage
3		VP	CrCg-aC-H	MI-8.0	8,0 µm	
4		VP	CrCg-aC-H	MI-10.0	10,0 µm	

Wie die Polarisationsversuche ergaben schützen auch diese Schichten unter den gewählten Versuchsbedingungen den Grundwerkstoff sehr gut vor Korrosion, sollten aber aufgrund des in die Decklage eingebauten Wasserstoffs ein anderes Reibungs- und Verschleißverhalten aufweisen. Dies soll im folgenden im Vergleich zur wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht aus den vorangegangenen Kapiteln näher untersucht werden, Zeile 1, Tab. 17. Die Last betrug für alle Versuche 20 N und die Temperatur 30 °C. Es wurden Siliziumnitrid-Kugeln als Gegenkörper eingesetzt, da diese selbst nicht korrodieren und ihre Zusammensetzung sich eindeutig von der des Grundwerkstoffs und der Schicht unterscheidet. So können eventuell entstehende Transferschichten oder Korrosionsprodukte eindeutig dem untersuchten Werkstoffverbund zugeordnet werden.

### 6.6.1 Reibwert

Die Reibwertverläufe der 6,5 µm dicken Schicht ähneln sehr stark denen der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht, Abb. 166 und Abb. 182. In Argon und Luft mit 5 % r.F. treten sehr hohe Reibwerte an der Messbereichsgrenze (1,275) auf. Mit zu-

nehmender Luftfeuchtigkeit wird der Reibwert geringer. Bei 85 % r.F. ist er für längere Zeit bei einem niedrigen Wert von 0,2 stabil mit einem starken Anstieg bei ca. 80.000 Zyklen, Abb. 182. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 ist er ebenfalls niedrig und es tritt kein Reibwertanstieg auf. Ein Unterschied zur wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht ist, dass der Reibwert bei 50 % r.F. und 85 % r.F. für längere Zeit niedrige Werte annimmt. Dies deutet auf ein späteres Versagen der 6,5 µm dicken Schicht als bei der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht hin.

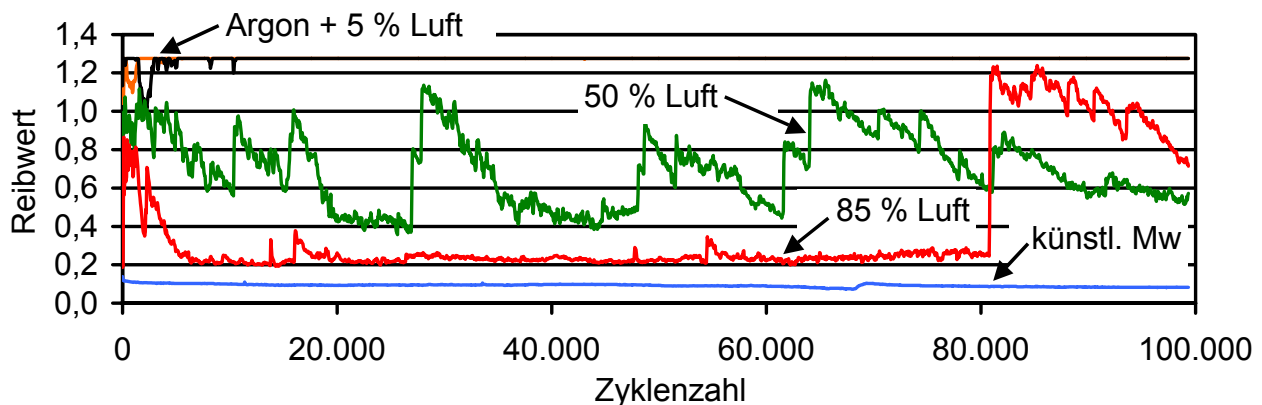


Abb. 182: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 6,5 µm Schichtdicke mit Siliziumnitridkugel bei 20 N

Für die 10 µm dicke Schicht lassen die Reibwertverläufe nur für den Versuch in Argon über die gesamte Versuchsdauer einen hohen Reibwert erkennen, der aber immer noch niedriger ist als der der 6,5 µm dicken Schicht, Abb. 183. Im Gegensatz zur wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht und zur 6,5 µm dicken Schicht ist jedoch der Reibwert bei 5 % r.F. über die gesamte Versuchsdauer sehr niedrig um 0,11 ohne dass es zu einem Reibwertanstieg kommt, der auf ein Durchreiben der Schicht hindeuten würde. Das gleiche gilt auch für die Versuche bei 50 % r.F. und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit, Abb. 183.

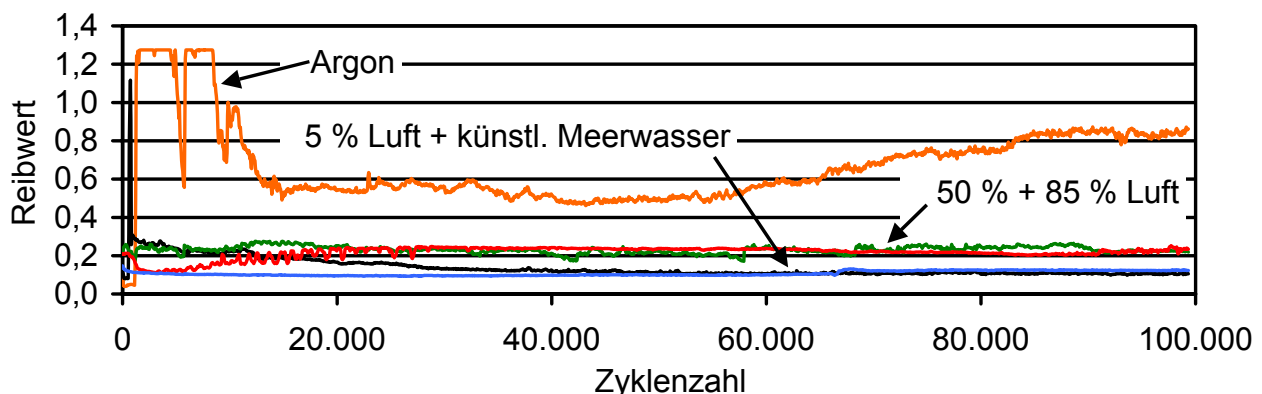


Abb. 183: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 10 µm Schichtdicke mit Siliziumnitridkugel bei 20 N

Für den Versuch in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 ist der Reibwert über die gesamte Versuchsdauer sehr niedrig. Damit sind die Reibwertverläufe der 10 µm dicken

Schicht denen der wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke sehr ähnlich, nur dass die Schicht auch bei 5 % r.F. bis Versuchsende keinen Reibwertanstieg aufweist, Abb. 165.

Der Übersicht über die mittleren Reibwerte kann entnommen werden, dass diese für die 8  $\mu\text{m}$  dicke Schicht in Argon und in Luft mit 5 % r.F. genau zwischen denen der 6,5  $\mu\text{m}$  dicken und der 10  $\mu\text{m}$  dicken Schicht liegen, Abb. 184. Bei höherer Luftfeuchtigkeit liegen sie näher bei denen der 10  $\mu\text{m}$  dicken Schicht. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind sie für alle Schichten nahezu identisch um 0,1. Der Übersicht ist weiterhin zu entnehmen, dass sich die Reibwerte der 6,5  $\mu\text{m}$  dicken Schicht und der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht unter allen Bedingungen sehr ähneln, Abb. 184.

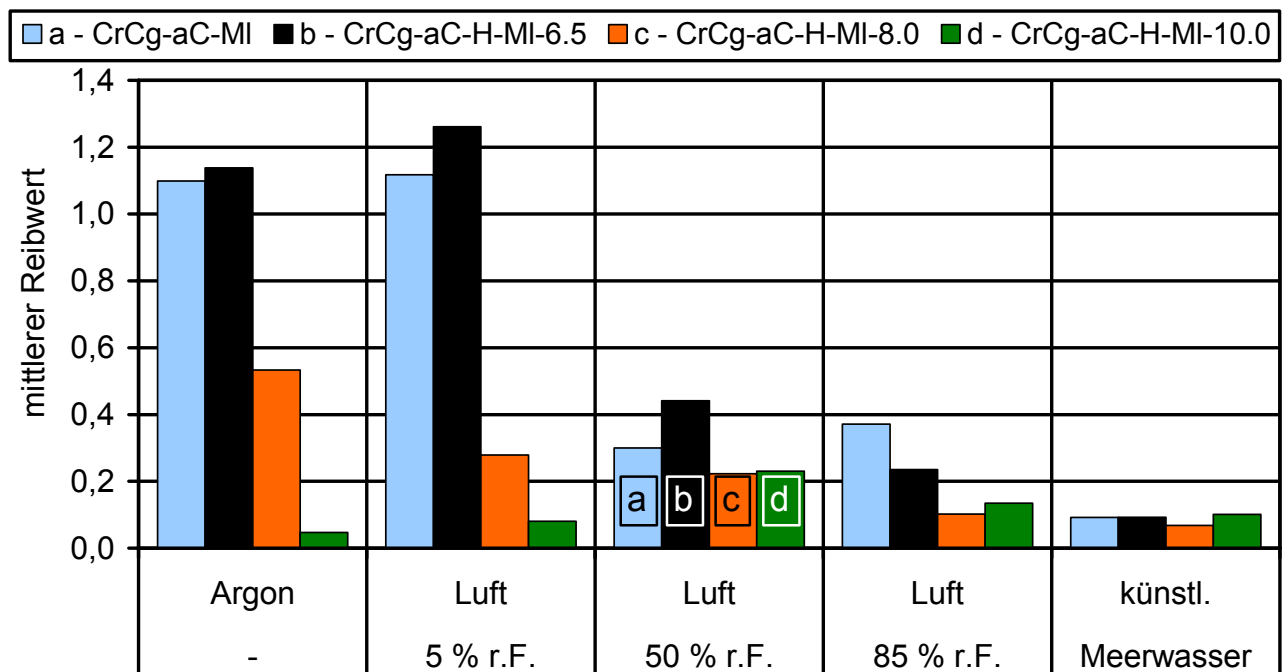


Abb. 184: Mittlere Reibwerte in unterschiedlicher Atmosphäre mit Siliziumnitrid-Kugel

Um die Lastabhängigkeit des Reibwerts zu untersuchen, wurden für die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke Versuche mit unterschiedlicher Last und bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit durchgeführt, Abb. 185. Bei 5 % r.F. ergibt sich ein mit zunehmender Last abnehmender Reibwert mit einem Minimum von 0,05 bei 50 N. Tendenziell ist dies auch bei 50 % r.F. der Fall, nur dass hier die Reibwerte für geringe Lasten höher sind und bei 10 N ein Minimum auftritt, Abb. 185. Dieses Verhalten ist dem der wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke sehr ähnlich, Kapitel 6.1.1.

Aus den glatten Verläufen des Reibwerts bis 20 N Last kann geschlossen werden, dass es bis zu dieser Last zu keinem Schichtversagen kam, Abb. 186. Erst bei 50 N ist nach wenigen 1000 Zyklen mit sehr geringem Reibwert ein Anstieg auf sehr hohe Werte zu verzeichnen. Dies legt eine Zerstörung der Schicht bei Anstieg des Reibwerts nahe.

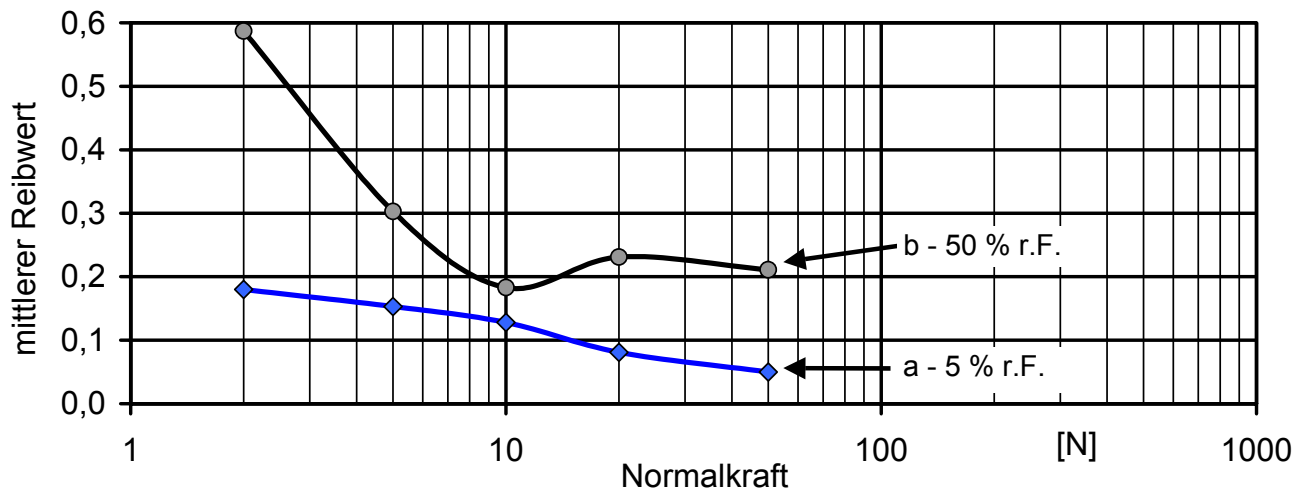


Abb. 185: Mittlere Reibwerte für CrCg-aC-H-MI-10.0

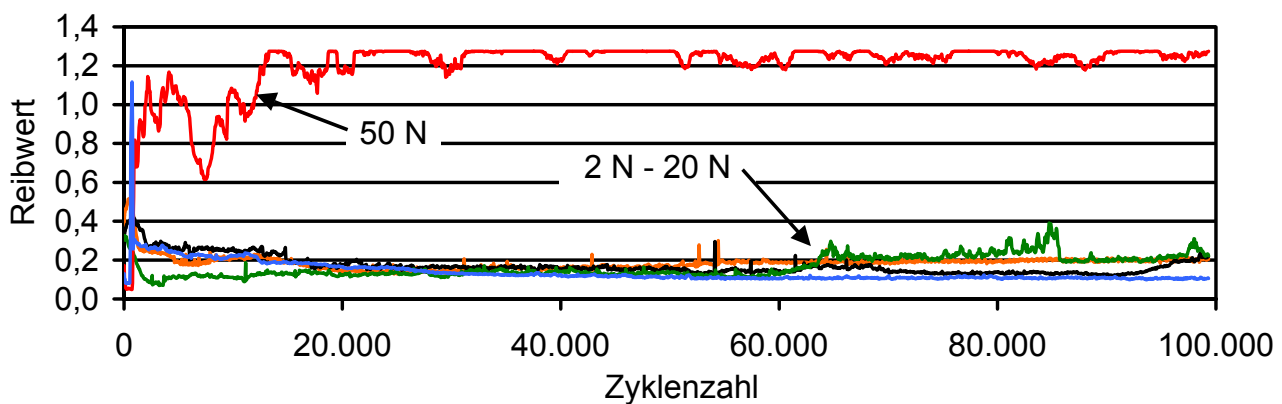


Abb. 186: Reibwertverläufe für CrCg-aC-H-MI-10.0 bei 5 % r.F.

### 6.6.2 Verschleiß

Im folgenden sind die volumetrischen Verschleißwerte abhängig von der Atmosphäre zusammengestellt. In Argon ist für alle Schichten ein hoher Verschleiß festzustellen, Abb. 187. Signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Schichten sind nicht feststellbar. In Argon wurden alle Schichten bis zum Grundwerkstoff geschädigt, Tab. 18. In Luft mit 5 % r.F. ist der Verschleiß der 10  $\mu\text{m}$  dicken Schicht bis zu zwei Größenordnungen geringer als der Verschleiß der übrigen Schichten.

Diese Schicht wurde auch bei 5 % r.F. als einzige nicht bis zum Grundwerkstoff durchgerieben, Tab. 18. Dies kann auf die guten Trockenschmiereigenschaften der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage in Verbindung mit deren hoher Schichtdicke zurückgeführt werden. Bei 50 % r.F. und bei 85 % r.F. ist der Verschleiß für die 8  $\mu\text{m}$  dicke und die 10  $\mu\text{m}$  dicke Schicht, die beide eine solche Decklage besitzen um eine Größenordnung geringer als für die 6,5  $\mu\text{m}$  dicke Schicht und die wasserstofffreie gradierte Multi-layer-Chromkarbidschicht, die beide bis zum Grundwerkstoff durchgerieben werden, Tab. 18 und Abb. 187.

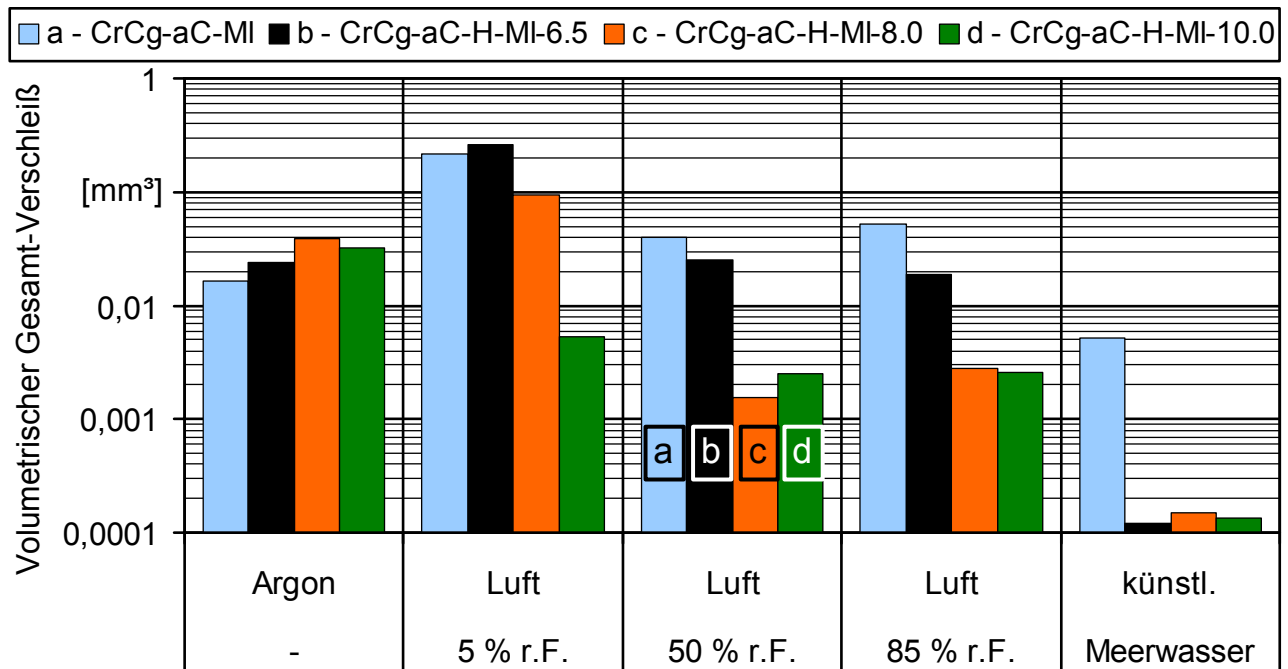


Abb. 187: Verschleißwerte abhängig von der Atmosphäre mit Siliziumnitrid-Kugel bei 20 N

Tab. 18: Übersicht zum Reibkontakt mit Siliziumnitrid-Kugel bei 20 N: War die Schicht nach Versuchsende bis zum Grundwerkstoff durchgerieben?

Durchgerieben?	CrCg-aC-MI	CrCg-aC-H-MI-6.5	CrCg-aC-H-MI-8.0	CrCg-aC-H-MI-10.0
Argon	ja	ja	ja	ja
5 % r.F.	ja	ja	ja	nein
50 % r.F.	ja	ja	nein	nein
85 % r.F.	ja	ja	nein	nein
künstl. Mw.	nein	nein	nein	nein

In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind die Verschleißwerte für alle Schichten bis auf die letzt genannte äußerst gering. Im Profilschrieb waren die Verschleißspuren dieser Schichten kaum nachweisbar. Keine der Schichten wurde in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bis zum Grundwerkstoff durchgerieben.

Exemplarisch sind hier die Verschleißspurprofilschriebe für die 6,5 µm dicke und die 10 µm dicke Schicht bei 5 % r.F. und 50 % r.F. dargestellt, Abb. 188 bis Abb. 191. Diese lassen einen Unterschied im Verschleißverhalten erkennen. Dieser äußert sich in einer sehr viel tieferen Verschleißspur bei der 6,5 µm dicken Schicht mit deutlichem Verschleiß der Siliziumnitridkugel, wie der Abplattung des Profilschriebs im Vergleich zur idealen Kugelkontur zu entnehmen ist. Daraus kann auf eine größere Härte der 6,5 µm dicken Schicht im Verhältnis zur Siliziumnitrid-Kugel und im Vergleich zur 10 µm dicken Schicht geschlossen werden.

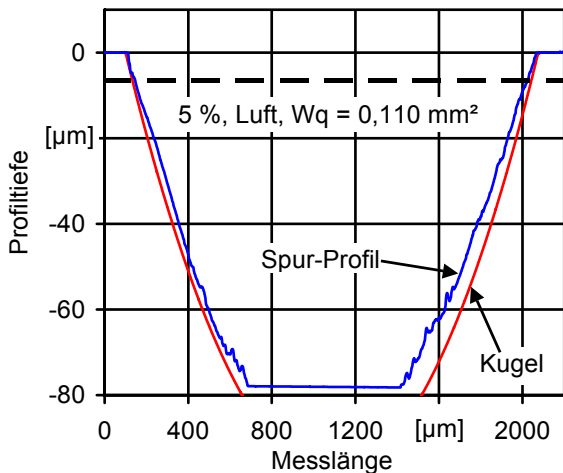


Abb. 188: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-H-MI-6.5 bei 5 % r.F.

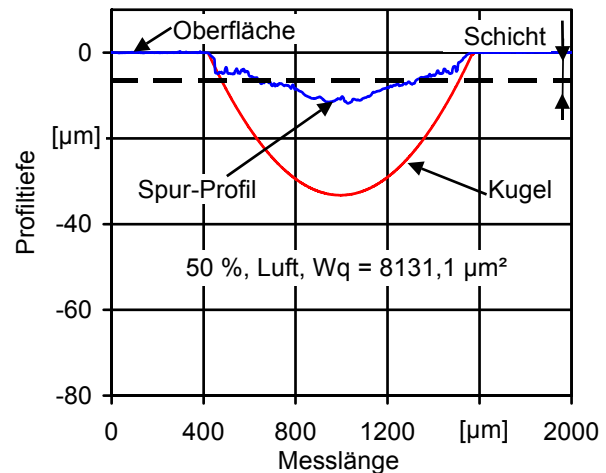


Abb. 189: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-H-MI-6.5, 50 % r.F.

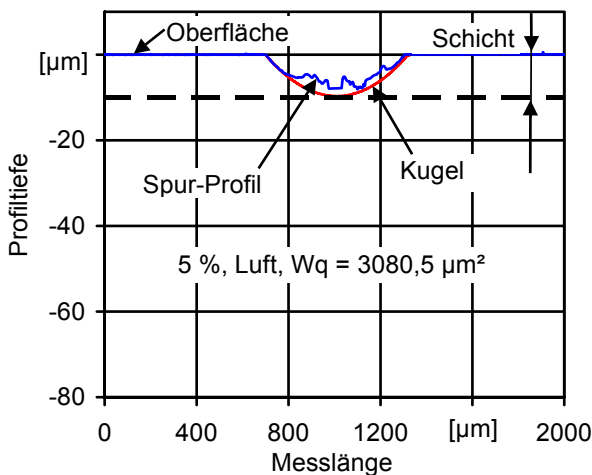


Abb. 190: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-H-MI-10.0, 5 % r.F.

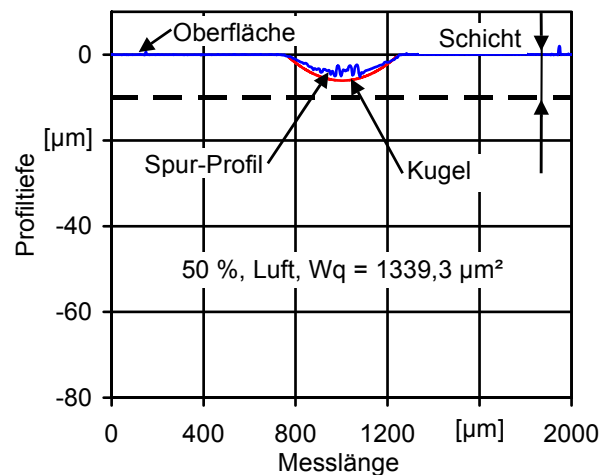


Abb. 191: Verschleißspur und Kugelkontur für CrCg-aC-H-MI-10.0, 50 % r.F.

### 6.6.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Analyse des Schädigungsmechanismus wurden die Verschleißspuren der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Hier sind exemplarisch die Ergebnisse der Versuche mit 20 N bei 5 % r.F. und bei 50 % r.F. für die 6,5 µm und die 10 µm dicke Schicht dargestellt.

Die Verschleißspur des Versuchs mit der 6,5 µm dicken Schicht bei 5 % r.F. ist sehr breit im Verhältnis zur Länge, Abb. 192. Dies lässt auf eine große Tiefe schließen. Ihr Rand ist glatt und weist vereinzelte Schichtausbrüche auf. An diesen Stellen wird mittels energie-dispersiver Elementanalyse ebenso wie im Inneren der Verschleißspur Eisen festgestellt, Abb. 193. An der Oberfläche der Schicht wird dagegen Chrom und Kohlenstoff festgestellt. Das bedeutet, dass die Schicht an am Rand der Verschleißspur vom Grundwerkstoff abgeplatzt ist. Es liegt adhäsives Versagen vor.

Für die Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche mit der 6,5 µm dicken Schicht bei 50 % r.F. ergibt sich ein ähnliches Bild. Auch in diesem Fall gibt es einzelne Schichtausbrüche am Rande der Verschleißspur in denen jedoch mittels energiedispersiver Elementanalyse Chrom festgestellt wird, Abb. 194 und Abb. 195.

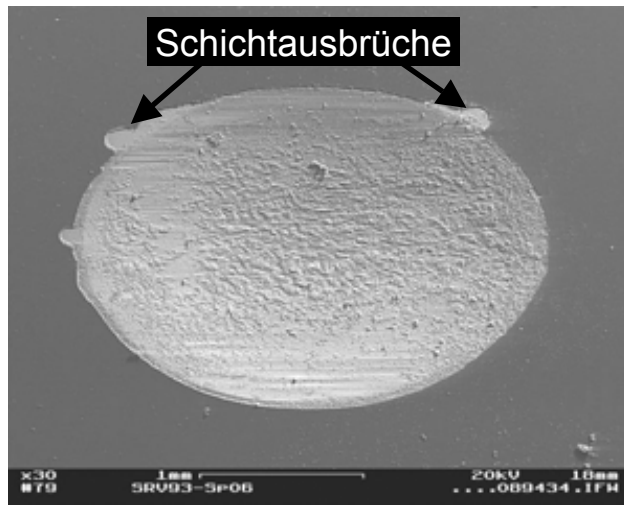


Abb. 192: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-6.5, 20 N, 5 % r.F.

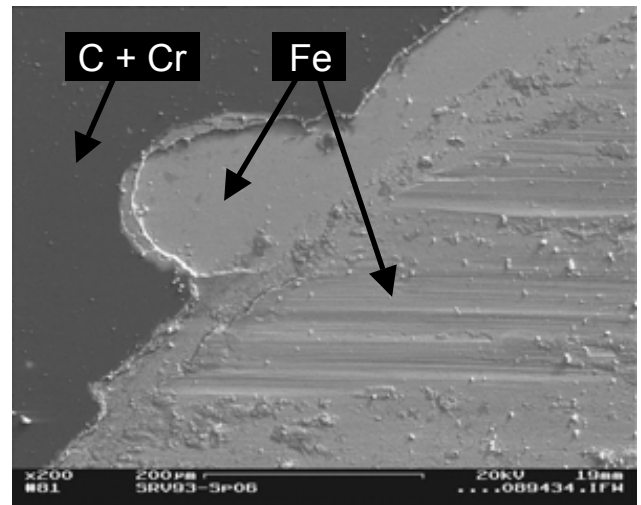


Abb. 193: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-6.5, 20 N, 5 % r.F.

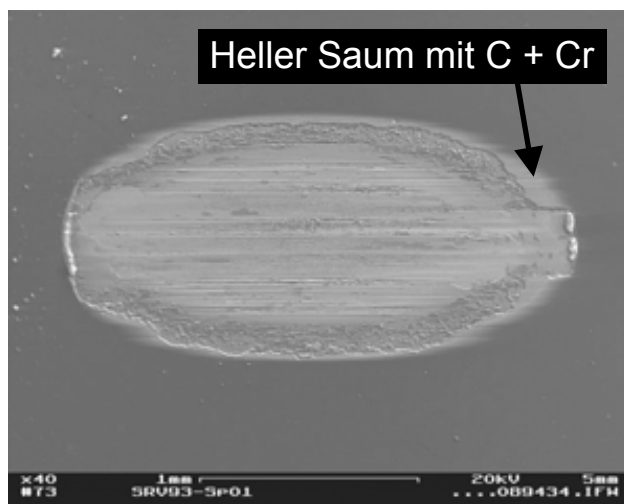


Abb. 194: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-6.5, 20 N, 50 % r.F.

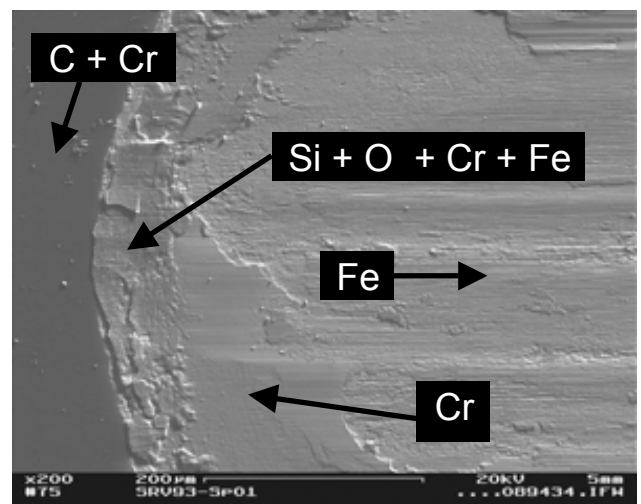


Abb. 195: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-6.5, 20 N, 50 % r.F.

In diesen Bereichen sind mehrere Lagen der Multilayer-Struktur von darunter gelegenen Lagen mit hohem Chromanteil, wie z.B. der Haftvermittlerschicht, abgeplatzt. Dies stellt ein kohäsives Schichtversagen dar. Im Inneren der Verschleißspur ist nur Eisen zu finden, d.h. die Schicht wurde vollständig abgetragen. Am linken und rechten Rand der Verschleißspur kann ein Belag bestehend aus Silizium, Sauerstoff, Chrom und Eisen nachgewiesen werden. Dies deutet auf die Ausbildung einer Transferschicht mit teilweise oxidiertem Kugel und Schichtmaterial hin. Der helle Saum um die Verschleißspur, in dem wenig Kohlenstoff und viel Chrom festgestellt wird, lässt auf abrasiven Abtrag schließen, bevor es zum Ablösen der Schicht kommt, Abb. 194.

Der Schädigungsverlauf kann gemäß den dargelegten Ergebnisse wie folgt beschrieben werden. Zunächst wird durch abrasiven Verschleiß die wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage abgetragen. Beim Kontakt der keramischen Kugel mit den darunter liegenden chromhaltigen wasserstofffreien Lagen, die aufgrund des fehlenden Wasserstoffs schlechtere Trockenreibeigenschaften besitzen, kommt es zu adhäsivem Verschleiß mit Materialübertrag (Silizium) von der Kugel auf die Schicht sowie zur Oxidation desselben. Infolge der Adhäsion nehmen die Reibkräfte und damit die auf die Schicht übertragenen Scherkräfte zu. Bei 50 % r.F. konnte nach dem Versuch kohäsives Versagen der Schicht nachgewiesen werden, d.h. ein Abplatzen von Teilen der Schicht von darunter liegenden Lagen. Dem deutlich höheren Reibwert ist zu entnehmen, dass bei 5 % r.F. die Scherkräfte höher sind. Es kommt zu adhäsivem Versagen, d.h. zum Abplatzen der Schicht vom Grundwerkstoff.

Für die 10 µm dicke Schicht legen die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen einen ähnlichen Schädigungsverlauf nahe. Jedoch ist die Schädigung weniger stark ausgeprägt, Abb. 196 bis Abb. 199. Bei dieser Schicht kommt es bei 5 % r.F. an einem Ende der Verschleißspur in einem größeren Bereich zum Abplatzen der Schicht vom Grundwerkstoff, Abb. 196 und Abb. 197. Jedoch ist die Verschleißspur deutlich schmaler und weist außen große Bereiche auf, in denen mittels energiedispersiver Elementanalyse nur Kohlenstoff und Chrom aber kein Eisen ermittelt werden. In diesen Bereichen kam es also zu einem gleichmäßigen Materialabtrag mit abrasivem Verschleiß und nicht zur vollständigen Zerstörung bzw. Ablösung der Schicht. Dies ist auch mit dem Reibwertverlauf vereinbar, der bis zum Ende des Versuchs einen geringen Reibwert und keinen Anstieg desselben erkennen lässt, Abb. 183.

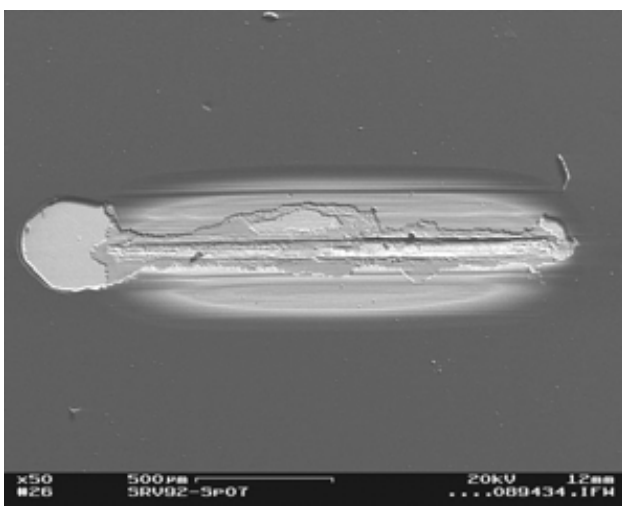


Abb. 196: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-10.0, 20 N, 5 % r.F.

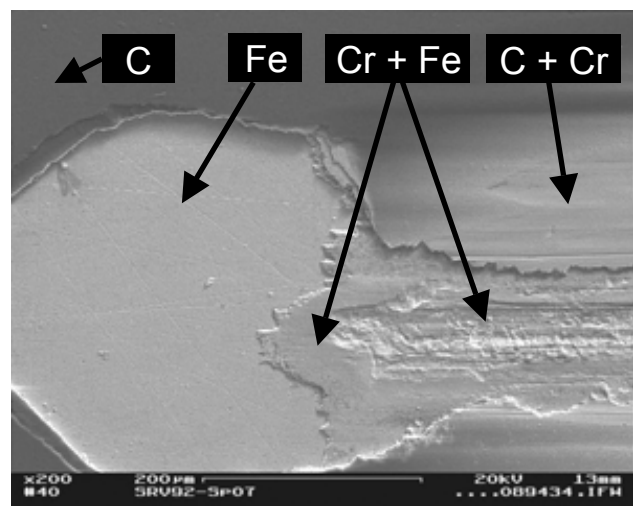


Abb. 197: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-10.0, 20 N, 5 % r.F.



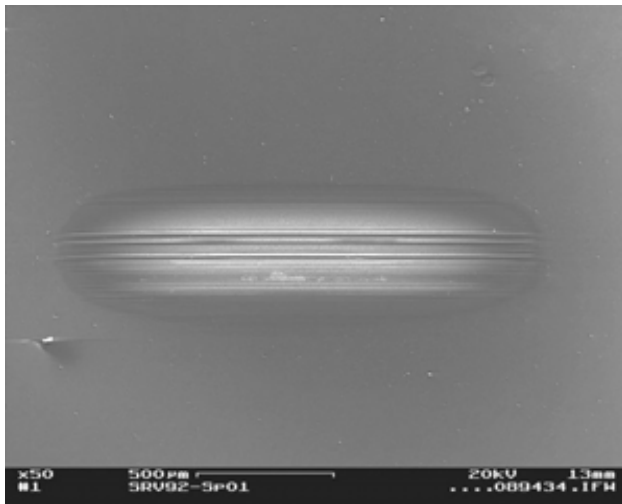


Abb. 198: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-10.0 20 N, 50 % r.F.

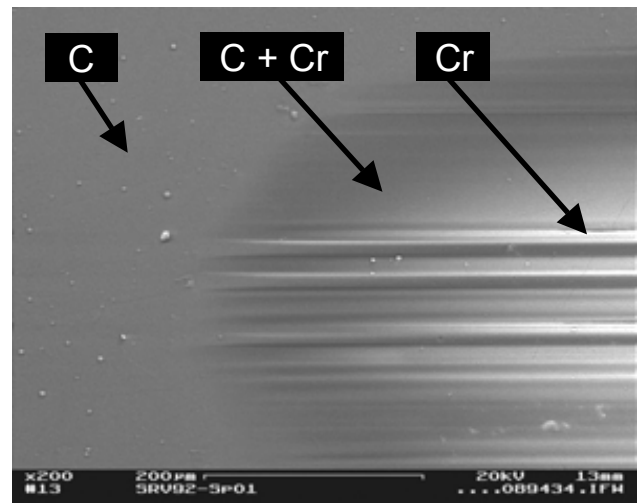


Abb. 199: Verschleißspur für CrCg-aC-H-MI-10.0, 20 N, 50 % r.F.

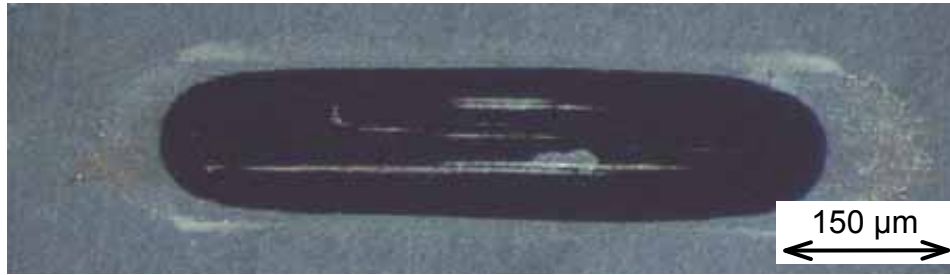
In der Mitte der Verschleißspur wurde die Schicht lokal bis zum Grundwerkstoff geschädigt und dem verschmierten Aussehen nach kam es hier zu adhäsivem Verschleiß. Dass der Reibwert dennoch nicht signifikant anstieg, lässt auf die Ausbildung einer grafithaltigen Transferschicht schließen, die eine Trockenschmierung mit geringen Reibwerten auch in den bereits tiefer geschädigten Bereichen bewirkt.

Den Aufnahmen der Verschleißspur des Versuchs bei 50 % r.F. ist ein gleichmäßiger Abtrag der wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage durch abrasiven Verschleiß ohne tiefergehende Schädigung der Schicht zu entnehmen, Abb. 198 und Abb. 199. Es sind Riefen in der Verschleißspur zu erkennen aber es werden keine Hinweise auf adhäsiven Verschleiß gefunden. Der Verschleiß ist deutlich geringer als für die 6,5 µm dicke Schicht.

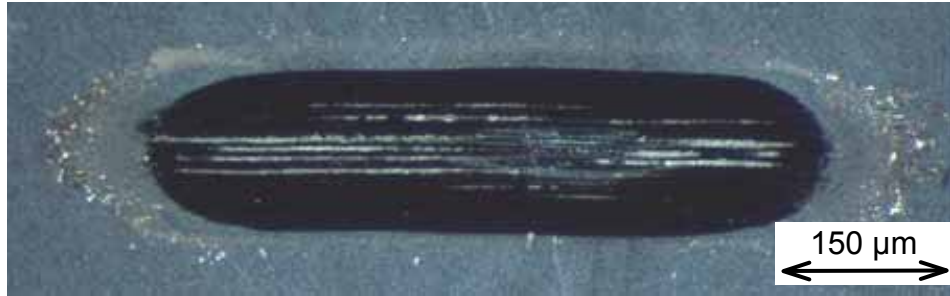
#### 6.6.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Lasteinflusses wurden Versuche bei verschiedenen Lasten durchgeführt. Im folgenden soll der Schädigungsfortschritt mit steigender Last exemplarisch für die 10 µm dicke Schicht bei 5 % r.F. dargestellt werden. Hierzu eignen sich lichtmikroskopische Aufnahmen sehr gut, da auf ihnen ein deutlicher Unterschied zwischen der Schichtoberfläche, hellgrau, der wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage, schwarz, und den darunter liegenden chromhaltigen gradierten Lagen, dunkelgrau bis hellgrau, zu erkennen ist, Abb. 200. Bei einer Last von 2 N ist fast ausschließlich die wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage von Verschleiß betroffen, a) Abb. 200. Es sind nur einzelne die darunter liegende Lage der Multilayer-Struktur berührende Riefen zu sehen (hellgrau). Der Verschleißmechanismus ist abrasiver Verschleiß. Mit zunehmender Last werden tiefer liegende Lagen in Mitleidenschaft gezogen, jedoch sind bis 10 N Last keine Schichtabplatzungen am Rand der Verschleißspur festzustellen, b) und c) Abb. 200. Aus dem verschmierten Aussehen der Verschleißspuren kann auf zunehmenden adhäsiven Verschleiß geschlossen werden.

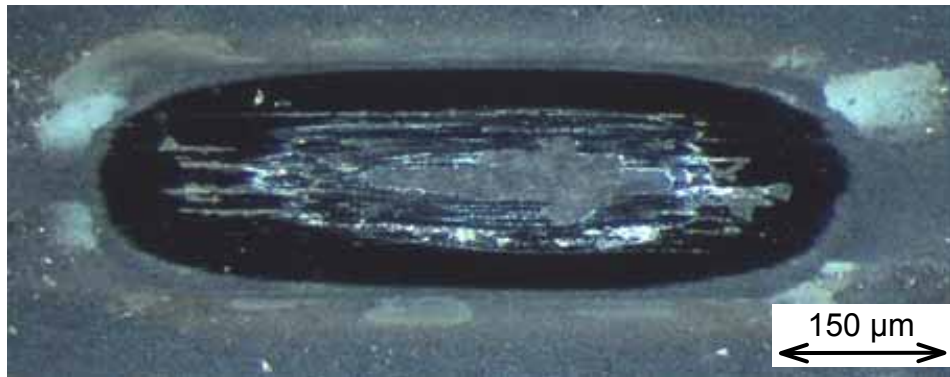
a) 2 N, 5 % r.F.  
50x



b) 5 N, 5 % r.F.  
50x



c) 10 N, 5 % r.F.  
50x



d) 20 N, 5 % r.F.  
50x



e) 50 N, 5 % r.F.  
20x



Abb. 200: Verschleißspuren 10 μm dicke Schicht (CrCg-aC-H-MI-10.0)

Der Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahme der Verschleißspur des Versuchs bei 20 N mit der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der gleichen Spur ergibt, dass erst bei dieser Last in der Mitte der Verschleißspur eine Schädigung bis zum Grundwerkstoff vorliegt, die als heller Streifen in der Mitte der Spur zu erkennen ist, Abb. 196 und d) Abb. 200. Bei 50 N kommt es zur vollständigen Zerstörung der Schicht mit einer erheblich größeren Verschleißspur, (Achtung anderer Maßstab) e) Abb. 200.

#### **6.6.5 Bewertung unterschiedlicher Kohlenstoff-Decklagen**

Die Auswertung der Reib- und Verschleißwerte ergibt, dass sich die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger mittels Lichtbogenverdampfens hergestellter Kohlenstoff-Decklage und 6,5 µm Schichtdicke vergleichbar zur wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht verhält. Ein Grund dafür kann ein möglicherweise geringerer Wasserstoffgehalt in dieser Decklage sein. Die wasserstofffreien gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit 8 µm und 10 µm Schichtdicke, die mittels Reaktivgas-Magnetronspatterns hergestellte wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklagen besitzen, weisen dagegen deutlich geringere Reibwerte und ein Reibverhalten auf, dass dem einer wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht ähnlich ist. Dies wird besonders bei geringer relativer Luftfeuchtigkeit deutlich. So ist der Reibwert für die 10 µm dicke Schicht in trockener Luft mit 5 % r.F. deutlich geringer als für die 6,5 µm dicke Schicht und liegt im Bereich des Reibwerts der wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht.

Die Versuche zur Lastabhängigkeit des Reibwerts der 10 µm dicken Schicht ergeben einen mit zunehmender Last fallenden Reibwert. Auch dies ist typisch für wasserstoffhaltige Schichten und ist auf eine verstärkte Grafitisierung und Transferschichtbildung infolge höherer Temperaturen und größerer Scherkräfte bei höherer Last zurückzuführen [24, 26]. Zudem kommt es zur stärkeren Einebnung der Oberfläche bei höherer Last. Eine weitere Gemeinsamkeit dieser Schicht mit einer wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht ist, dass der Verschleiß an der Siliziumnitrid-Kugel aufgrund der weichen Schicht deutlich geringer ist als für die 6,5 µm dicke Schicht.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass die reibungs- und verschleißmindernde Wirkung der Kohlenstoff-Decklage bei der 6,5 µm dicken Schicht deutlich geringer ausgeprägt ist als bei der 10 µm dicken Schicht. Der Reibwert ist für die 10 µm dicke Schicht auch dann noch gering, wenn die Schicht lokal bis zu tiefer liegenden wasserstofffreien gradierten Chromkarbidlagen geschädigt ist. Die grafithaltigen Transferschichten haben offensichtlich auch in diesem Fall noch eine den Verschleiß verringernde Wirkung. Solange vorwiegend die wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage im Reibkontakt mit dem Gegenkörper ist, stellt Abrasion den dominierenden Verschleißmechanismus für diese Schicht dar. Das bedeutet die Schicht wird leicht furchend aber überwiegend gleichmäßig abgetragen. Nach dem Abtrag der wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage tritt adhäsiver Verschleiß mit kohäsivem und adhäsivem Versagen der Schicht auf.

## 6.7 Zusammenfassung Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche

Mediumsgeschmierte Reibkontakte, wie z.B. Gleitlager oder Gleitringdichtungen, sind ein mögliches Einsatzgebiet PVD-beschichteter Werkstoffe in Pumpen. In diesem Fall stellen besonders Betriebsstörungen, die einen Mangel an schmierendem Medium herbeiführen, eine hohe Beanspruchung dar, der die eingesetzten Werkstoffverbunde widerstehen müssen. Unter diesem Aspekt sind die Reibungs- und Verschleißeigenschaften der Werkstoffverbunde bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen und der Einfluss ihrer Struktur und Zusammensetzung auf eben diese von Bedeutung. Daher wurden Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche zur grundlegenden Charakterisierung des Reibungs- und Verschleißverhaltens der Werkstoffverbunde durchgeführt.

### Verschleißmechanismus:

Ein Fragestellung ist welcher Verschleißmechanismus zur Schädigung der Schichten führt. Dies wurde grundlegend an einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht mit Versuchen über 100.000 Zyklen, bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit und mit einer Siliziumnitridkugel als Gegenkörper untersucht. In diesem Fall ist bis zu einer Last von 20 N der vorherrschende Verschleißmechanismus abrasiver furchender Verschleiß. Die Schicht wird überwiegend gleichmäßig abgetragen. Bei 50 N kommt es zu kohäsivem Versagen der Schicht infolge hoher Flächenpressung im Kontaktpunkt mit der sehr harten Siliziumnitridkugel. Die Schicht platzt von der Haftvermittlerschicht aus Zirkonium ab. Anschließend tritt adhäsiver Verschleiß im Reibkontakt der Kugel mit dem weichen Zirkonium auf. In diesem Zusammenhang sind metallische Zwischenlagen, wie z.B. Zirkoniumzwischenlagen bei einer der untersuchten Schichten, von Nachteil, da sie frühzeitig zu adhäsivem Verschleiß führen. Dies beschleunigt den Gesamtverschleiß der Schicht.

### Temperatureinfluss:

In trockener Luft mit 5 % r.F. werden für gradierte Zirkoniumkarbidschichten und auch industrielle DLC-Schichten sehr geringe Reibwerte unter 0,1 gemessen. Dies ist auf die Trockenschmierwirkung grafitähnlichen Kohlenstoffs zurückzuführen, der durch Grafitisierung infolge hoher Blitztemperaturen und hoher Scherkräfte im Reibkontakt entsteht. Bei Erhöhung der Proben temperatur verstärkt sich dieser Effekt, der Reibwert wird noch mal geringer aber die Schichten verschleifen sehr viel schneller, da sie weicher werden. Für die gradierten Zirkoniumkarbidschichten tritt schon ab 100 °C das Versagen nach 500 von 100.000 Zyklen ein. Bei der DLC-Schicht ist ab 200 °C eine frühzeitige Schädigung feststellbar. Bei 300 °C ist bei jeder untersuchten Schicht mit Versuchsbeginn von einer schwerwiegenden Schädigung (Versagen) auszugehen.

Dennoch ergeben Versuche bei 30 °C auf bereits mit erhöhter Temperatur bis 300 °C beanspruchten Proben die gleichen Ergebnisse wie Versuche auf unbeanspruchten Proben. Durch die erhöhten Temperaturen tritt also keine dauerhafte Veränderung der untersuchten Schichten ein, die sich auf das Reibungs- und Verschleißverhalten auswirkt.

**Zwischenmediumseinfluss:**

Anhand einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht wurde der Einfluss unterschiedlicher Zwischenmedien im Reibkontakt im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff untersucht. Die Versuche mit dem unbeschichteten Vergütungsstahl 42CrMo4 ergaben, dass die Korrosivität des Zwischenmediums dessen Verschleißverhalten dominiert. Je korrosiver das Zwischenmedium ist desto höher ist der Verschleiß.

Bei den Versuchen mit beschichteten Proben dominiert dagegen unter den gewählten Versuchsbedingungen der Einfluss der Viskosität des Zwischenmediums das Verschleißverhalten. Je höher die Viskosität desto geringer der Verschleiß. Im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff ist der Verschleiß mit Schicht etwa um den Faktor 4 geringer als ohne. Die mittleren Reibwerte sind mit beschichteten Proben bei höheren Lasten nahezu unabhängig vom Zwischenmedium und vergleichbar den Werten bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit. Sie sind auch geringer und gleichmäßiger als für den unbeschichteten Grundwerkstoff.

Insgesamt reduziert eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht im mediumsgeschmierten Reibkontakt deutlich Reibung und Verschleiß gegenüber dem unbeschichteten Vergütungsstahl 42CrMo4. Eine den Verschleiß an beschichteten Proben verstärkende Wirkung der überlagerten Korrosion wurde nicht festgestellt. Jedoch ist bei einer Verlängerung der Einsatzzeit in korrosiven Medien von einer Verstärkung des Korrosionseinflusses auszugehen.

**Einfluss des Wasserstoffgehalts der Schicht:**

Für wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten wurde mittels Polarisationsversuchen ein sehr gutes Korrosionsschutzvermögen festgestellt, so dass deren Reibungs- und Verschleißverhalten von besonderem Interesse war. Da der Wasserstoffgehalt von kohlenstoffhaltigen Schichten dieses maßgeblich beeinflusst, wurden diese Schichten im Vergleich zu wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten untersucht.

Dabei wurde festgestellt, dass im Hinblick auf den Reibwert mit keramischem Gegenkörper die wasserstoffhaltigen den wasserstofffreien Schichten vor allem bei geringen Luftfeuchtigkeiten überlegen sind. Unter diesen Bedingungen sind die Reibwerte der wasserstoffhaltigen Schichten mit Werten um 0,1 bis zu 10 mal geringer. In feuchter Luft mit 85 % r.F. und in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind die Unterschiede im Reibwert dagegen weniger stark ausgeprägt.

Der Schichtverschleiß ist vor allem bei 5 % r.F. aber auch bei 50 % r.F. für die wasserstoffhaltigen Schichten deutlich geringer als für die wasserstofffreien Schichten. Insgesamt ist der Verschleiß an Kugel und Schicht in trockener bis feuchter Luft bei den wasserstoffhaltigen Schichten um den Faktor 10 bis 20 geringer als bei den wasserstofffreien. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind die Unterschiede im Verschleiß dagegen nicht mehr signifikant.

Mit Blick auf den Einsatz solcher Schichten in mediumsgeschmierten Reibkontakten in Pumpen kann geschlussfolgert werden, dass der Wasserstoffgehalt der Schichten im Normalbetrieb eine eher untergeordnete Rolle spielt. Jedoch ist beim Auftreten außergewöhnlicher Betriebszustände, wie z.B. Trockenlauf durch Mediumsmangel, für eine wasserstoffhaltige Schicht mit deutlich geringerem Verschleiß und infolgedessen auch mit einer deutlich geringeren Beschädigung der Pumpe zu rechnen.

### **Einfluss des Gegenkörpermateri- als:**

Bei Versuchen mit Kugeln aus Wälzlagerstahl 100Cr6, Härte etwa 820 HV, als Gegenkörper wurde festgestellt, dass die Reibwerte der wasserstofffreien Schichten in Kombination mit diesen sehr viel geringer sind als mit keramischen Siliziumnitrid-Kugeln. Vor allem unter trockenen Bedingungen bei 5 % r.F. und in Argon ist der Reibwert der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht mit 100Cr6-Kugel deutlich geringer als mit Siliziumnitrid-Kugel.

Dieses Verhalten wird auf die Ausbildung einer Eisenoxid-Transferschicht zurückgeführt, die durch oxidierten Kugelabrieb entsteht. Durch die harten Eisenoxidpartikel in Verbindung mit der harten Schicht kommt es jedoch zu hohem Verschleiß an der 100Cr6-Kugel, der sich in einer starken Kugelabplattung äußert. Der Schichtverschleiß der wasserstofffreien Schichten ist dagegen im Kontakt mit einer 100Cr6-Kugel sehr gering.

Er ist auch geringer als der Schichtverschleiß einer wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschicht im Kontakt mit einer 100Cr6-Kugel. Insgesamt ist bei den wasserstoffhaltigen Schichten kein signifikanter Einfluss des Gegenkörpermateri- als auf den Verschleiß feststellbar.

Der mit zunehmender Luftfeuchtigkeit entstehende Feuchtfilmschwächt den Effekt der Reibwertreduktion bei den wasserstofffreien Schichten ab, da er durch seine kühlende Wirkung die Oxidation hemmt und gleichzeitig als trennender Schmierfilm wirkt.

### **Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoff-Decklagen:**

Eine Weiterentwicklung der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht sind wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit unterschiedlicher wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und Schichtdicken von 6,5 µm, 8 µm und 10 µm. Auch für diese Schichten wurde mittels Polarisationsversuchen ein sehr gutes Korrosionsschutzvermögen festgestellt. Es war zu klären, ob diese durch die wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage ähnliche Reib- und Verschleißigenschaften besitzen wie die wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten.

Die wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage der Schicht mit 6,5 µm Schichtdicke, ist mittels Lichtbogenverdampfens hergestellt worden. Die höhere Ionisierungsrate bei diesem Verfahren sollte für eine dichtere Struktur und dadurch verbesserte Korrosionseigenschaften sorgen. Die Auswertung der Reib- und Verschleißwerte ergibt, dass sich diese Schicht

vergleichbar der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht verhält. Scheinbar besitzt die so hergestellte Kohlenstoff-Decklage nur einen geringen Wasserstoffgehalt.

Die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit 8  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke besitzen unterschiedlich dicke wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklagen, die mittels Reaktivgas-Magnetronspatterns hergestellt wurden. Beide Schichten weisen im Reibkontakt mit keramischen Kugeln deutlich geringere Reibwerte als die 6,5  $\mu\text{m}$  dicke Schicht auf. Ihr Reibverhalten ist dem der wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten vergleichbar. Besonders bei geringer Luftfeuchtigkeit sind Reibwert und Verschleiß sehr gering im Vergleich zu wasserstofffreien Schichten.

Solange vorwiegend die wasserstoffhaltige Kohlenstoff-Decklage im Reibkontakt mit dem Gegenkörper ist, stellt Abrasion den dominierenden Verschleißmechanismus dar. Das bedeutet die Schicht wird leicht furchend aber überwiegend gleichmäßig abgetragen. Nach dem Abtrag der wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage tritt adhäsiver Verschleiß mit späterem kohäsivem und adhäsivem Versagen der Schicht auf.

#### **Gesamt:**

Die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage und 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke stellt das optimale Ergebnis der Schichtentwicklung dar, die auf Basis der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen und parallel zu diesen am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen erfolgte. Sie kombiniert die guten Trockenschmiereigenschaften und geringen Reibwerte der gradierten Zirkoniumkarbidschichten mit der großen Härte und Verschleißbeständigkeit wasserstofffreier gradierten Chromkarbidschichten, die vor allem gegenüber metallischen Gegenkörpern zum Tragen kommt. Für den Einsatz in mediumgeschmierten Reibkontakten von Pumpen sind dies gute Voraussetzungen. Vor allem unter dem Aspekt einer Mangel-schmierung bei Betriebsstörungen sind die guten Trockenlaufeigenschaften dieser Schichten von Vorteil. Die große Schichtdicke bietet darüber hinaus Reserven für diesen Fall. Aber auch im Normalbetrieb kann mit einer Reduktion von Reibung und Verschleiß gerechnet werden, wie die Versuche zum Zwischenmediumseinfluss aufzeigten. Zu klären bleibt wie sich ein längerer Kontakt mit einem erosiv-korrosiven Medium auswirkt.

## 7 Erosions-Korrosions-Versuche

Bislang wurden die Werkstoffverbunde mittels Korrosionsversuchen und Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchen charakterisiert und hinsichtlich ihres Korrosionsschutzvermögens und ihres Reibungs- und Verschleißverhaltens optimiert. Aber wie in Kapitel 2.4.4 und 4.3 beschrieben kann sich aufgrund des synergetischen Effekts durch Überlagerung von Korrosion und Verschleiß ein anderes Verhalten ergeben. Im übrigen unterscheidet sich der Verschleiß durch Erosion in einer feststoffbeladenen Strömung von dem durch Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche abgebildeten abrasiven Verschleiß. Denn auf die Oberfläche auftreffende Partikel stellen nicht nur eine abrasive sondern auch eine Stoßbeanspruchung dar. Beide Arten des Verschleißes können, wie in der Einleitung beschrieben, beim Einsatz beschichteter Werkstoffe in Pumpen vorkommen. Daher soll in diesem Kapitel eine Beanspruchung durch Erosionskorrosion im eigens dafür entwickelten Pumpendemonstrator nachgestellt und das Verhalten der optimierten Werkstoffverbunde im Vergleich zu einem für Pumpen typischen Duplex-Stahl untersucht werden.

### 7.1 Versuchsergebnisse

Zur Untersuchung des Einflusses von Korrosion und Erosion auf die Gesamtschädigung bzw. den Schädigungsmechanismus wurden Versuche in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 und deionisiertem Wasser bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  und bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  durchgeführt. Eine Drehzahl von  $1000 \text{ min}^{-1}$  stellt dabei gegenüber  $1400 \text{ min}^{-1}$  eine geringere erosive Beanspruchung dar. Künstliches Meerwasser nach DIN 50905 ist ein deutlich korrosiveres Medium als deionisiertes Wasser.

Es wurden die folgenden Werkstoffverbunde untersucht:

- eine gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit  $6 \mu\text{m}$  Schichtdicke (ZrCg-Ref),
- eine industrielle DLC-Schicht (VP-DLC) als Referenz für eine industrielle Standard-PECVD-Schicht,
- eine wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage mit  $10 \mu\text{m}$  Schichtdicke (CrCg-aC-H-MI-10.0), die in den vorangegangenen Versuchen in Summe am besten abgeschnitten hat, sowie
- der Duplex-Stahl 1.4462 mit geschliffener Oberfläche (1200er Körnung).

Die Temperatur des Versuchsmediums betrug  $50^\circ\text{C}$ . Die Versuchsdauer wurde aufgrund von Vorversuchen mit beschichteten Proben auf 40 h festgesetzt mit einem Austausch des Versuchsmediums inklusive Korund nach 20 h.

#### 7.1.1 Korrosionseinfluss

Zur Auswertung wurden die Proben nach den Versuchen im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei wurden energiedispersive Elementanalysen zu Identifizierung der auf der Oberfläche vorhandenen chemischen Elemente angefertigt. Die Orientierung der Pro-



ben im Rasterelektronenmikroskop wurde vergleichbar der im Pumpendemonstrator gewählt, oben auf den Aufnahmen entspricht der 12 Uhr Position im eingebauten Zustand. Die Strömung traf die Proben von links nach rechts. Die beschichtete Probenoberfläche wurde durch den Probenhalter, der auf dieser Fläche abdichtet, teilweise abgeschirmt und in einen unbeanspruchten äußeren Bereich und einen der Strömung ausgesetzten inneren Bereich geteilt. Den Übersichtsaufnahmen der drei beschichteten Proben sowie der Duplex-Stahl-Probe nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 ist eine unterschiedliche starke Schädigung der Oberfläche zu entnehmen, Abb. 201.

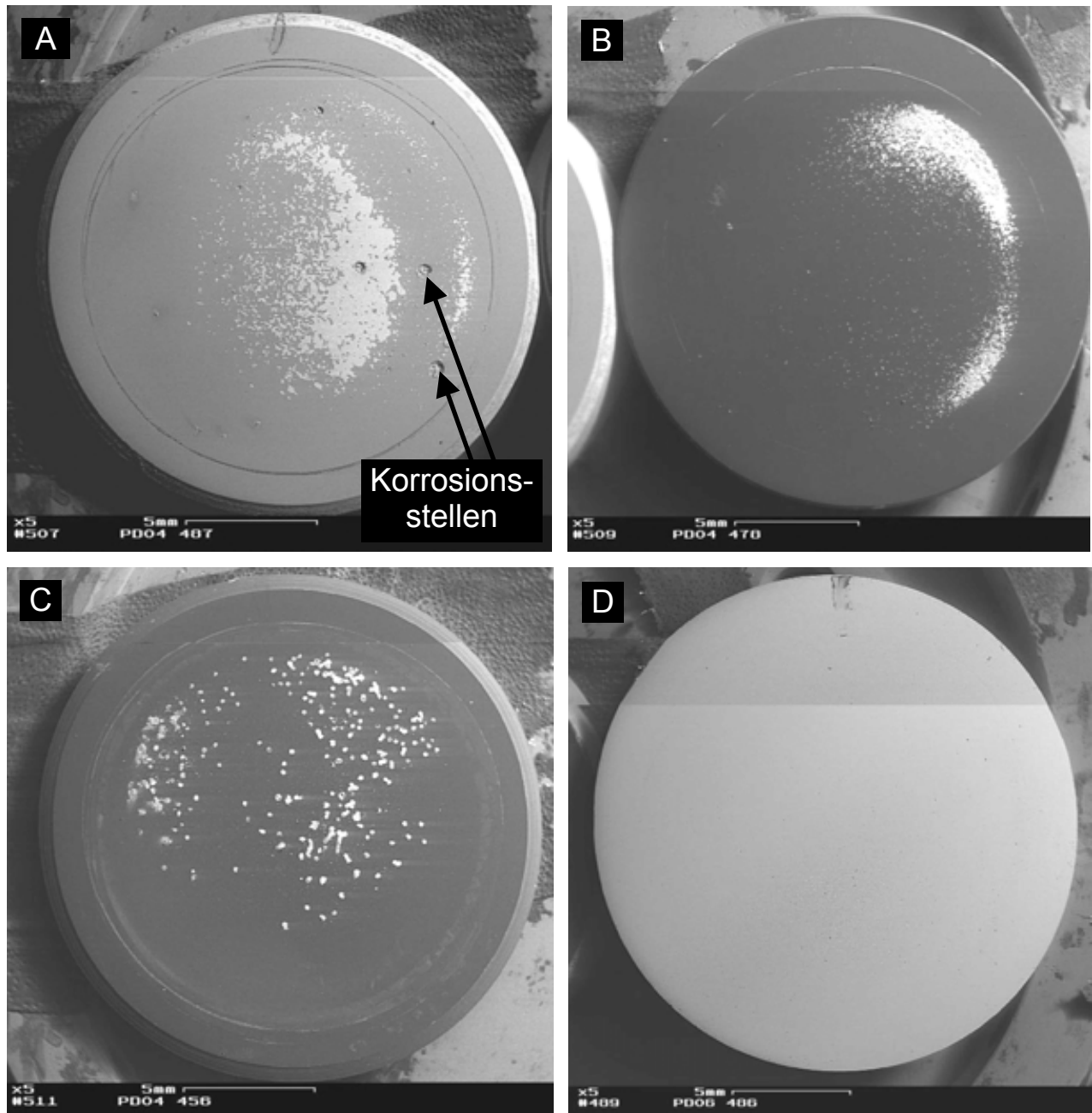


Abb. 201: Probenübersicht nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: ZrCg-Ref (A), DLC (B), CrCg-aC-H-MI-10.0 (C), 1.4462 (D)

Bei der gradierten Zirkoniumkarbidschicht ist die in der Übersicht sichtbare Schädigung rechts von der Mitte der Probe am stärksten ausgeprägt, Abb. 201 (A). Die DLC-Schicht wurde dagegen am rechten Rand des beanspruchten Bereichs besonders stark geschädigt, Abb. 201 (B). Die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage weist eine regellos verteilte lokale Schädigung der Schicht auf (weiße Punkte), Abb. 201 (C). Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Duplex-Stahl-Probe lässt in der Übersicht keine Schädigung erkennen, Abb. 201 (D).

#### 7.1.1.1 Duplex-Stahl 1.4462

Mittels Lichtmikroskop ist eine deutliche Mattierung der Oberfläche der Duplex-Stahl-Probe festzustellen, Abb. 202 (A). Diese ist auf eine Aufrauung der Oberfläche zurückzuführen, die mittels Tastschnittverfahrens gemessen wurde, Abb. 202 (B). Bei stärkerer Vergrößerung sind im aufgerauten Bereich die Spuren einzelner Partikeleinschläge zu sehen, die eine plastische Verformung des duktilen Stahls und einen nachfolgenden Materialabtrag bewirkten, Abb. 203 (A).

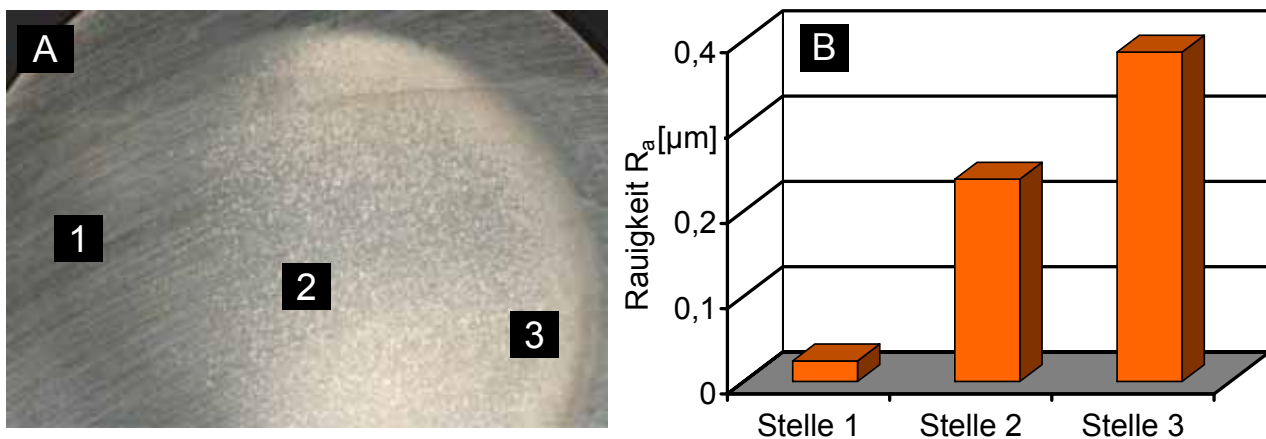


Abb. 202: 1.4462 nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 mit den Stellen 1-3 (A), mittlere Rautiefe  $R_a$  an den Stellen 1-3 (B)

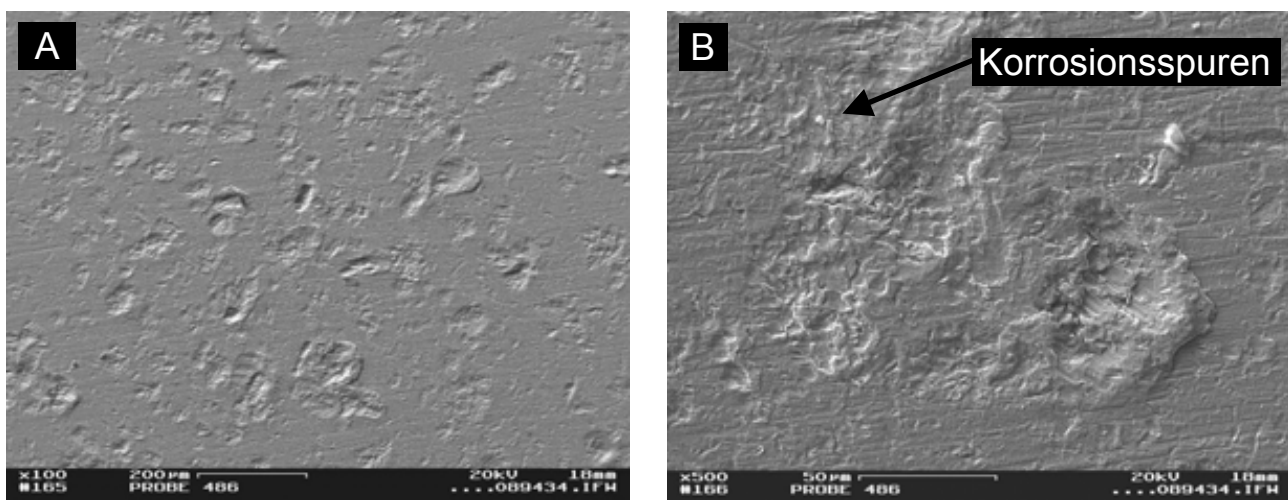


Abb. 203: Stelle 2 aus Abb. 202: 100x (A) und 500x (B) vergrößert

Im Bereich der Partikeleinschläge sind leichte Korrosionsspuren vorhanden, die an einem narbigen Aussehen der Oberfläche zu erkennen sind, Abb. 203 (B).

Für den 40 h Versuch bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser ergibt sich ein vergleichbares Schädigungsbild, nur dass hier keine Korrosionsspuren zu sehen sind.

Die geringe Länge der Verschleißspuren durch die Partikeleinschläge lässt auf ein relativ steiles Auftreffen der Partikel auf der Oberfläche schließen. Die von links nach rechts zunehmende Rauigkeit ist ein eindeutiges Indiz für eine in der gleichen Richtung zunehmende Anzahl auftreffender Partikel. Die Ursache dafür ist in der teilweisen Abschattung der Probenoberfläche durch den etwa 3 mm hohen Rand des Probenhalters zu sehen, der mittels O-Ring auf der beschichteten Fläche abdichtet, Abb. 204.

Dadurch treffen bei einer Anströmung näherungsweise von links nach rechts am linken Rand des beanspruchten Bereichs weniger Partikel auf als am rechten Rand, an dem es zusätzlich durch den Rand des Probenhalters noch zum Umlenken von Partikeln auf die Probenoberfläche kommen kann. Aus dem Abstand des linken Rands des aufgerauten Bereichs zum linken Rand des beanspruchten Bereichs und der Höhe des Probenhalters (ca. 3 mm) kann ein Auftreffwinkel von ungefähr  $30^\circ \pm 10^\circ$  berechnet werden.

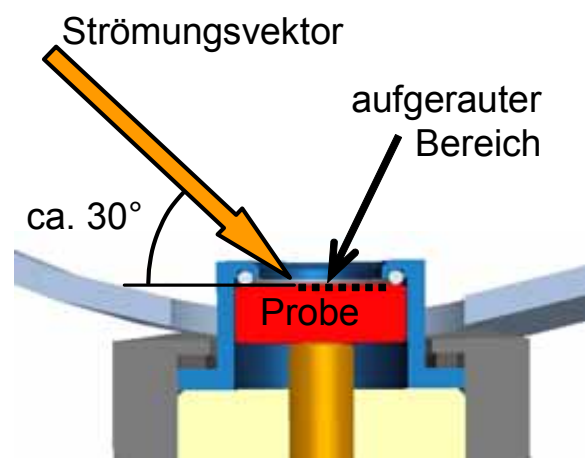


Abb. 204: Probenanströmung

#### 7.1.1.2 Gradierte Zirkoniumkarbidschicht mit 6 $\mu\text{m}$ Schichtdicke

Bereits nach 1 h Beanspruchung im Pumpendemonstrator ist im Rasterelektronenmikroskop lokal eine leichte Schädigung der Oberfläche festzustellen, die makroskopisch nicht sichtbar ist, Abb. 205. Es kommt zum lokalen Abplatzen des gradierten Teils der Schicht von der Zirkoniumhaftvermittlerschicht darunter. Dabei sind muschelartige Bruchstrukturen zu sehen, wie sie z.B. bei amorphen Glas vorkommen und die typisch sind für spröde Bruchflächen, Abb. 205 (A). Außerdem kann eine Orientierung der Bruchkanten einzelner Schichtabplatzungen an Abdrücken von Schleifriefen in der Schicht beobachtet werden. Diese entstehen durch das Polieren des Grundwerkstoffs und werden von der Schicht 1:1 abgebildet. Sie stellen Schwachstellen in der Schicht dar und können als Sollbruchstellen wirken. Im Zentrum größerer Bereiche mit abblätternden Schichtteilen, die von Rissen durchzogen sind, werden Eisen, Sauerstoff und Aluminium festgestellt, Abb. 205 (B). Dies ist ein eindeutiges Indiz für die Beteiligung von Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) an der Schädigung und die Korrosion des Grundwerkstoffs ( $\text{Fe} + \text{O}$ ) mit lokal tiefer gehender Schädigung. Insgesamt handelt es sich um kohäsives Versagen der Schicht unter dem Aufprall von Partikeln mit lokal bis zum Grundwerkstoff reichender Schädigung der Schicht begleitet von Korrosion.

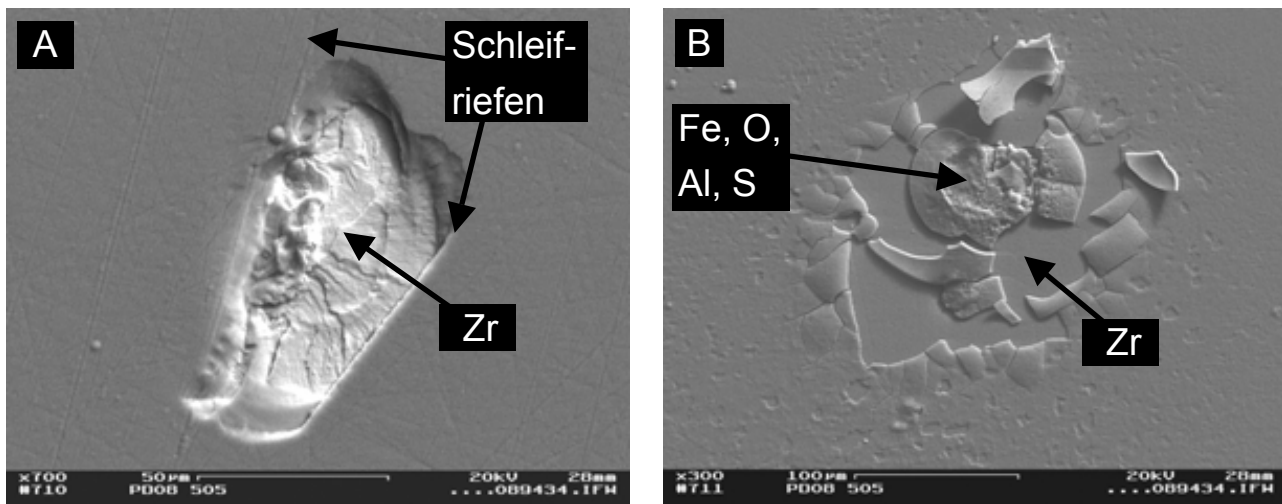


Abb. 205: ZrCg-Ref nach 1 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: 700x vergrößert (A) und 300x vergrößert (B)

Nach 20 h Versuchsdauer ist die Schädigung soweit fortgeschritten, dass sie auch makroskopisch zu sehen ist, Abb. 206 (A). Das Abplatzen des gradierten Teils der Schicht von der Zirkoniumhaftvermittlerschicht ist nun auf einen größeren Bereich ausgedehnt, Abb. 206 (B). Die Schädigung ist jedoch noch nicht so stark wie nach 40 h Versuchsdauer, nach der die Fläche mit abgeplatzten Schichtteilen und einzelne Korrosionsstellen deutlich größer sind, Abb. 201 (A). Nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser ist ein großflächiges Abplatzen des gradierten Teils der Schicht von der Zirkoniumhaftvermittlerschicht festzustellen, Abb. 207 (A). Es sind jedoch keine Korrosionsstellen vorhanden, Abb. 207 (B). Es fällt auf, dass es bei dem Versuch in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 einige größere Korrosionsstellen gibt, die wie bei einem Korrosionsversuch regellos verteilt sind und sich nicht auf die Bereiche mit abblätternden Schichtteilen konzentrieren, Abb. 206 (A).

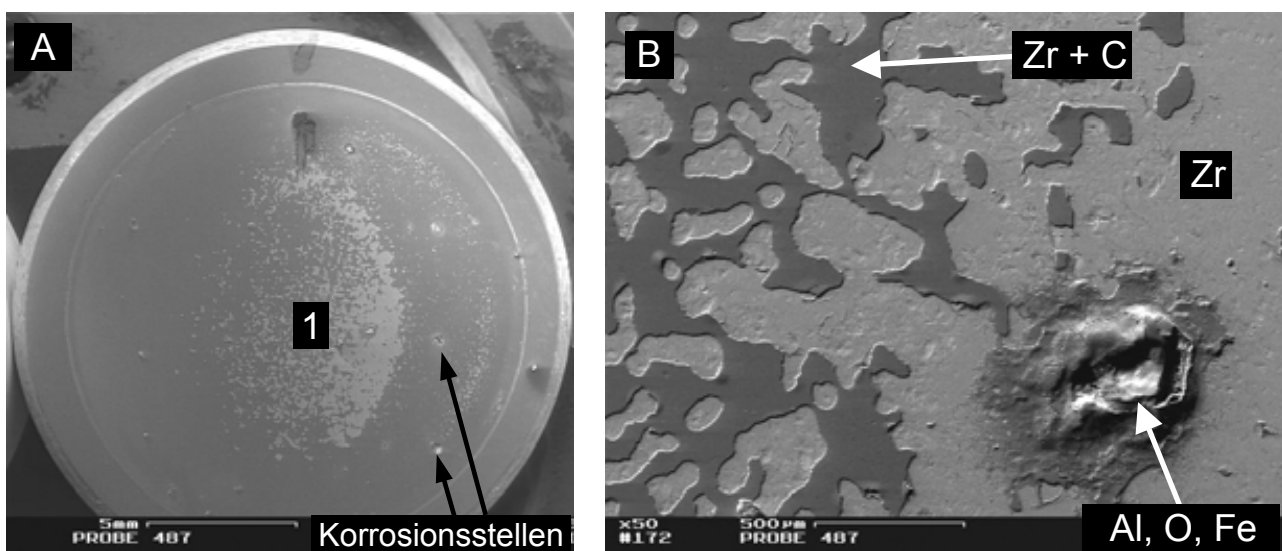


Abb. 206: ZrCg-Ref nach 20 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: 5x vergrößert (A) und 50x vergrößert (B) Stelle 1 aus (A)

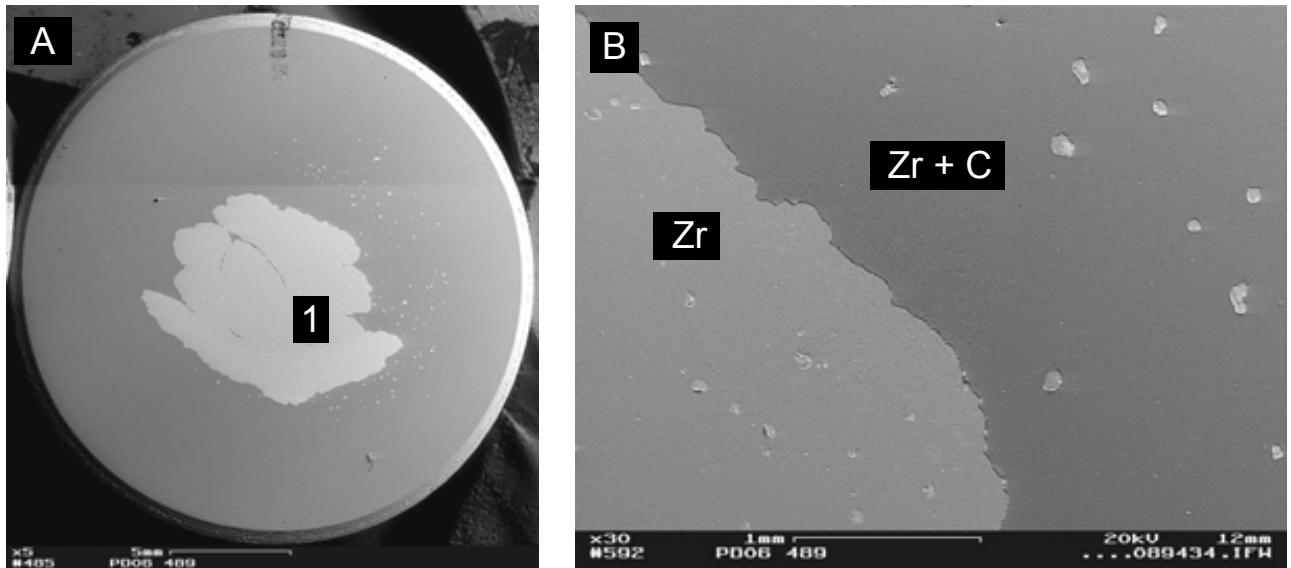


Abb. 207: ZrCg-Ref nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser: 5x vergrößert (A) und 50x vergrößert (B) Stelle 1 aus (A)

Auch dort sind nur lokal begrenzte einzelne Korrosionsstellen vorhanden, Abb. 206 (B). Dies spricht für eine zusätzliche Korrosion des Grundwerkstoffs an Schichtfehlern, die ebenfalls regellos verteilt sind. Der Grundwerkstoff ist also auch nach dem Abplatzen des gradierten Teils der Schicht durch die Zirkoniumhaftvermittlerschicht noch weitestgehend vor Korrosion geschützt.

### 7.1.1.3 DLC-Schicht

Die DLC-Schicht ist nach 40 h in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 am rechten Rand des beanspruchten Bereichs besonders stark geschädigt, Abb. 201 (B). Dort wurde sie vollständig abgetragen und es ist freie Korrosion des Grundwerkstoffs (Rotrost) zu sehen, Abb. 205 (A). Die Schädigung erfolgt durch auftreffende Partikel, die ungefähr kreisförmige Abplatzungen der Schicht (C + Si) vom Grundwerkstoff (Fe) auslösen, Abb. 205 (B). Diese wachsen zusammen und führen zu einer großen, korrodierenden Fläche.

Dem widerspricht auf den ersten Blick die makroskopisch unbeschädigte Oberfläche nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser, Abb. 209 (A). Doch auch dort werden bei stärkerer Vergrößerung lokale Abplatzungen der Schicht vom Grundwerkstoff festgestellt mit muschelartigen Bruchstrukturen innerhalb der Schicht, wie sie z.B. bei ebenfalls amorphen Glas vorkommen und typisch sind für spröde Brüche, Abb. 209 (B).

Es findet also in deionisiertem Wasser durch die auftreffenden Korundpartikel ebenfalls eine lokale Schädigung der Schicht statt, bei der sich die Schicht spröde verhält und adhäsiv versagt. Aber es kommt nicht zum Freilegen größerer Bereiche. Erst das gleichzeitige Einwirken von Korrosion führt zu der in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 beobachteten erheblichen Schädigung mit einer großen freigelegten und korrodierenden Fläche. Dies geschieht wahrscheinlich durch Korrosion unter der Schicht ausgehend von den Stellen mit freigelegtem Grundwerkstoff. Die so vom Grundwerkstoff gelöste Schicht kann



dann durch aufprallende Partikel leicht abgesprengt werden. Dies ist der klassische Fall eines wirksamen synergetischen Effekts, bei dem sich Korrosion und Erosion gegenseitig verstärken.

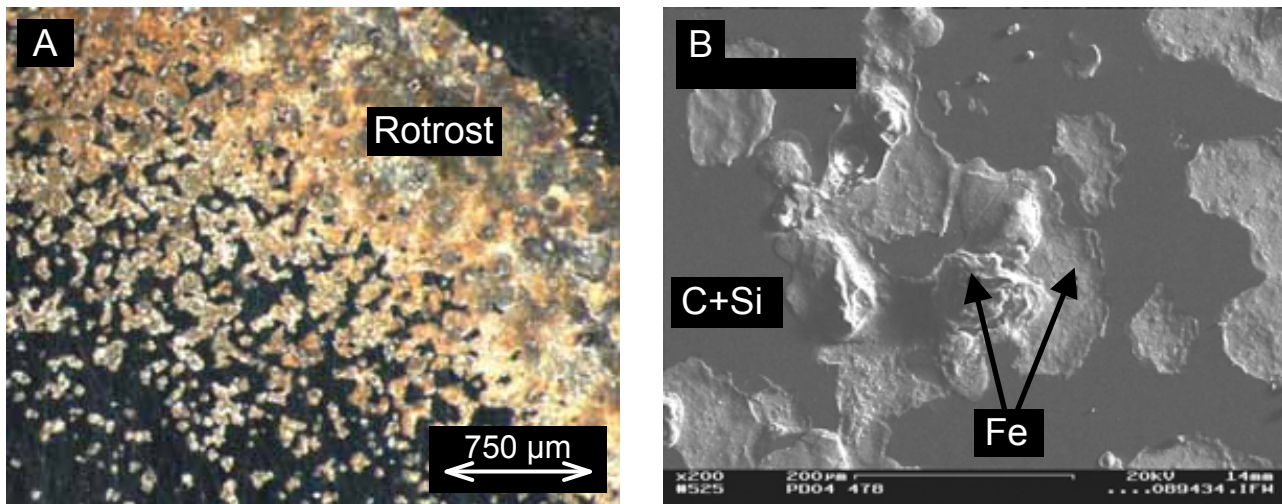


Abb. 208: DLC-Schicht nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: Lichtmikroskopbild 25x vergrößert (A) und REM-Bild 200x vergrößert (B)

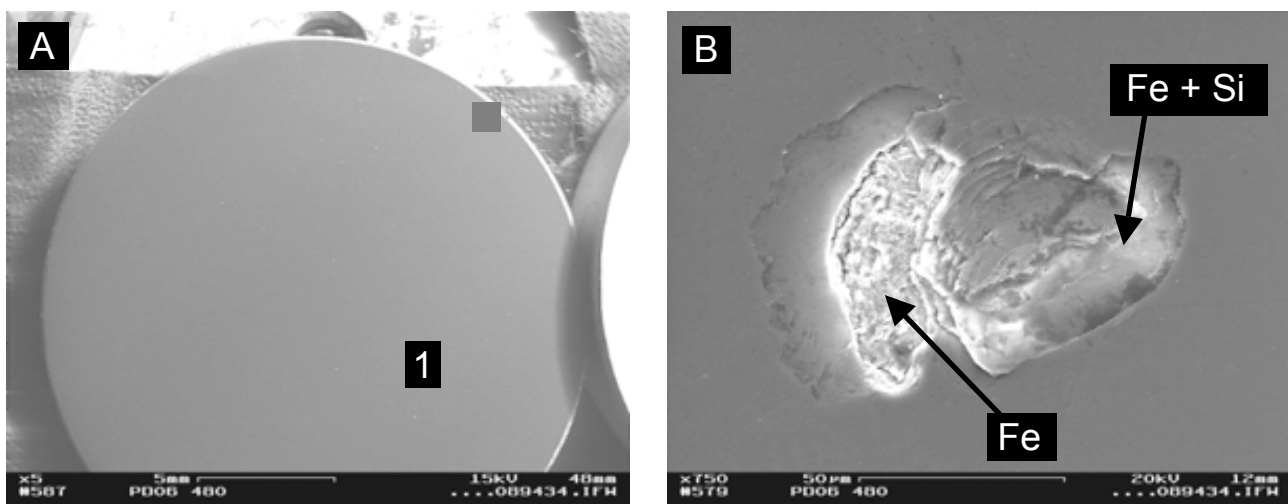


Abb. 209: DLC-Schicht nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser: 5x vergrößert (A) und 750x vergrößert (B) Stelle 1 aus (A)

#### 7.1.1.4 Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage

Bei den bei dieser Schicht nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 bei geringer Vergrößerung sichtbaren regellos verteilten weißen Punkte handelt es sich um lokale Abplatzungen der Schicht vom Grundwerkstoff, Abb. 201 (C) und Abb. 210 (A). Diese lokalen Abplatzungen setzen sich aus einzelnen kreisförmigen Bereichen zusammen, die stellenweise Korrosion ( $\text{Fe} + \text{O}$ ) und Rückstände von Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufweisen, Abb. 210 (B).

Nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser sind makroskopisch keine Beschädigungen der Schicht feststellbar vergleichbar dem Zustand der DLC-Schicht nach dem gleichen Versuch, Abb. 209 (A). Bei stärkerer Vergrößerung sind Schädigungen der Schicht, in diesem Fall Aufwölbungen der Schicht, ähnlich Korrosionspusteln, und lokale Abplatzungen zu sehen, Abb. 211 (A). Jedoch ist keine Korrosion, d.h. kein Sauerstoff in Verbindung mit Eisen, feststellbar, Abb. 211 (B). Im Einzelfall sind im Zentrum solcher Aufwölbungen Schichtfehler zu finden, Abb. 211 (B).

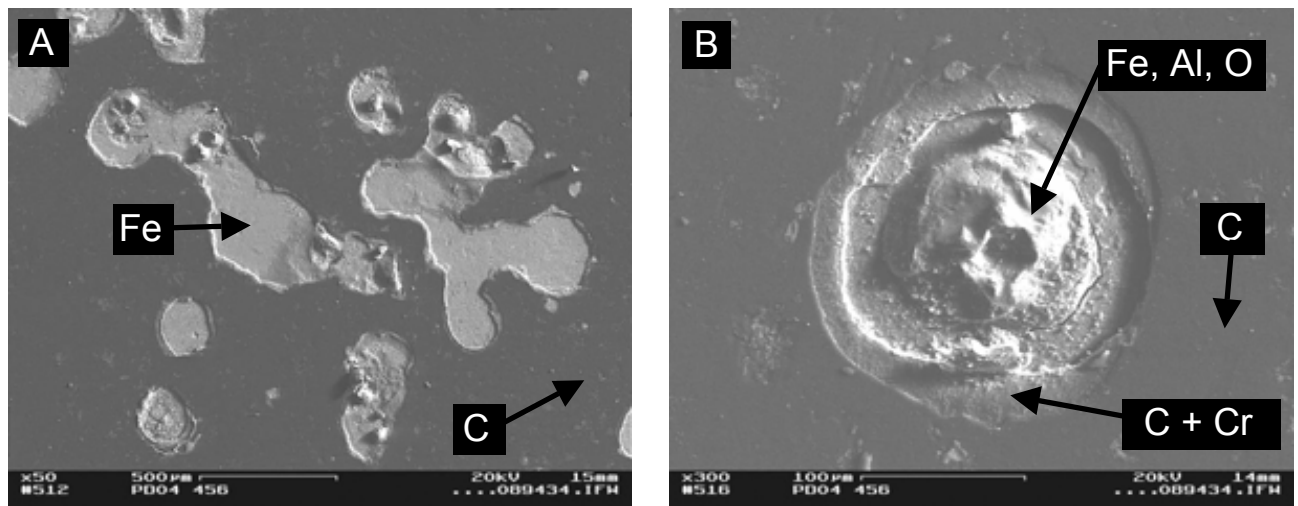


Abb. 210: CrCg-aC-H-MI-10.0 nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: Details aus Abb. 201 (C) 50x vergrößert (A), 200x vergrößert (B)

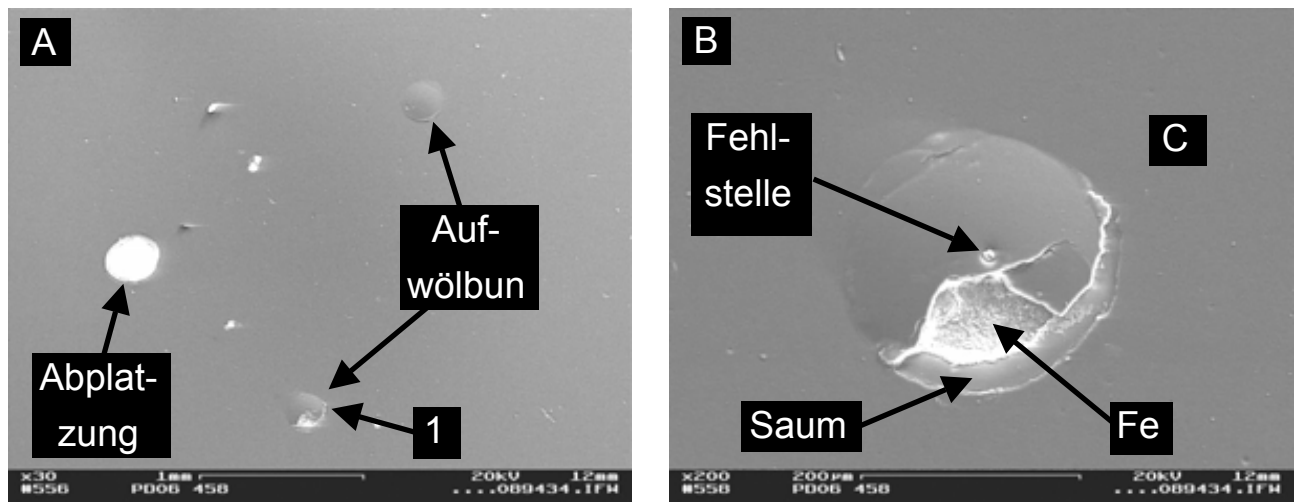


Abb. 211: CrCg-aC-H-MI-10.0 nach 40 h bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser: 30x vergrößert (A) und Stelle 1 aus (A) 200x vergrößert (B)

In Summe ergibt sich aus den dargelegten Befunden, dass bei der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage die Schädigung wie folgt abläuft: Auftreffende Korundpartikel beschädigen die Schicht für sich genommen nicht. Erst in Kombination mit latent vorhandenen Schichtfehlern kommt es, wenn diese im Bereich auftreffender Korundpartikel liegen, zum Aufwölben und lokalen Ablösen der Schicht. Dafür spricht die regellose Verteilung der Abplatzungen über den

gesamten beanspruchten Bereich ohne Konzentration in besonders oft von Partikeln getroffenen Bereichen, wie z.B. dem rechten Rand (siehe Kapitel 7.1.1.1). Anschließende Unterkorrosion in abgeplatzten Bereichen führt in Kombination mit weiterem Partikelaufrall zur Vergrößerung der einzelnen Schadstellen, so dass diese auch in einer makroskopischen Aufnahme sichtbar sind.

Die Kanten der abgeplatzten Bereiche sind glatt und weisen keine Risse auf, die in die Schicht laufen, Abb. 210 (B). Es kommt zu lokal begrenzter Delamination der Kohlenstoff-Decklage vom Rest der Schicht in einem Saum um die abgeplatzten Bereiche herum, Abb. 210 (B). Abgesehen von einer leichten Schwäche in der Verbindung der Kohlenstoff-Decklage zum Rest der Schicht besitzt die Schicht also eine gute Kohäsion. Trotz großflächig guter Adhäsion versagt sie bei Partikelaufrall im Bereich von Fehlstellen adhäsiv und bricht dabei in sich spröde.

### 7.1.2 Erosionseinfluss

Die Auswirkungen einer geringeren erosiven Beanspruchung durch eine geringere Drehzahl ist den Übersichtsaufnahmen der 40 h in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 beanspruchten Proben zu entnehmen, Abb. 212. Es sind makroskopisch nur wenige, regellos verteilte Beschädigungen der Schichten zu sehen. Es gab keine großflächige Delamination oder Korrosion freigelegter Oberflächenbereiche.

Bei der gradierten Zirkoniumkarbidschicht findet in geringem Umfang, wie bei  $1400 \text{ min}^{-1}$ , eine Ablösung des gradierten Teils der Schicht von der darunter liegenden Zirkonium-Haftvermittlerschicht statt. Diese ist jedoch lokal begrenzt und stellenweise begleitet von Korrosion. Die eher regellose Verteilung dieser Stellen ist in diesem Fall ähnlich wie bei der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage ein Indiz für eine hauptsächlich durch Schichtfehler bedingte Schädigung beim Auftreffen der Korundpartikel.

Auch die DLC-Schicht ist bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  in sehr viel geringerem Umfang geschädigt als bei  $1400 \text{ min}^{-1}$ . Sie weist wenige lokal eng begrenzte Abplatzungen der Schicht vom Grundwerkstoff mit Korrosion desselben auf. Grundsätzlich ist der Schädigungsmechanismus jedoch der gleiche wie bei  $1400 \text{ min}^{-1}$ : Es handelt sich hauptsächlich um erosionsbedingte Schichtabplatzungen die in der Folge zu Korrosion führen. Die Fehlstellen sind dem entsprechend stärker auf strömungsbeanspruchte Bereiche konzentriert als bei der gradierten Zirkoniumkarbidschicht.

Die regellose Verteilung der Fehlstellen ist bei der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage deutlich stärker ausgeprägt als bei der gradierten Zirkoniumkarbidschicht und entspricht der bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  festgestellten. Jedoch sind bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  deutlich weniger Schädigungen der Schicht festzustellen. Bei stärkerer Vergrößerung sind wieder lokale Aufwölbungen und Abplatzungen der Schicht zu sehen, Abb. 213 (A). An einigen Stellen delaminiert die Kohlenstoff-



Decklage ausgehend von einer solchen Abplatzung von den darunter liegenden Lagen der Schicht, Abb. 213 (B).

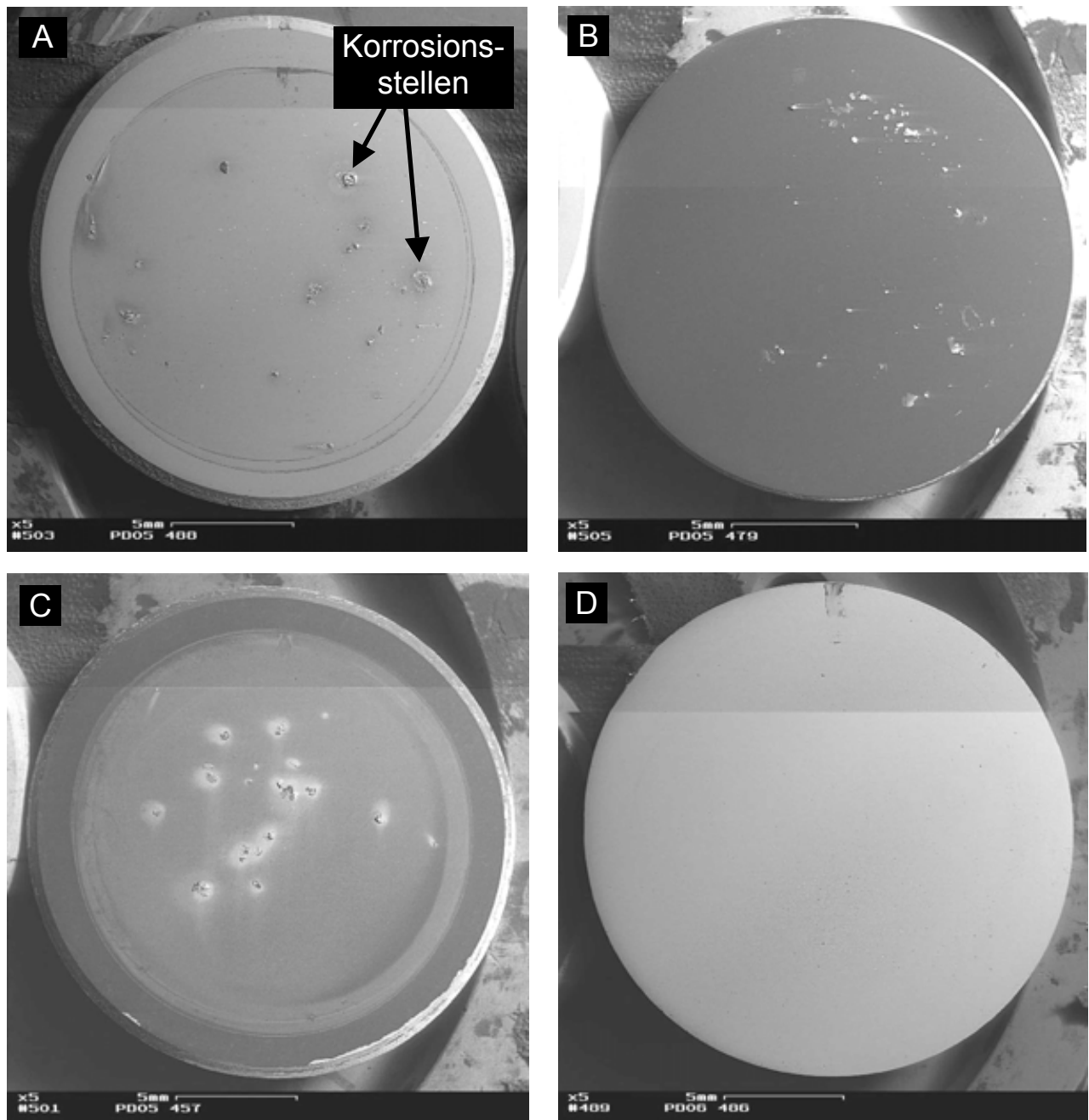


Abb. 212: Probenübersicht nach 40 h bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: ZrCg-Ref (A), DLC (B), CrCg-aC-H-MI-10.0 (C), 1.4462 (D)

Der Duplex-Stahl weist nach 40 h bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  genau wie bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  eine von links nach rechts zunehmende Aufrauung auf. Diese ist jedoch deutlich geringer als bei  $1400 \text{ min}^{-1}$ . Im Detail sind die Beschädigungen der Oberfläche durch auftreffende Partikel gleichartig, aber infolge der geringeren Partikelenergie weniger stark ausgeprägt.

Nach 40 h bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser sehen die beschichteten Oberflächen makroskopisch betrachtet nach dem Versuch genauso aus wie vor dem Versuch. Die bei

stärkerer Vergrößerung sichtbare Schädigung der Schichten entspricht der bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  in deionisiertem Wasser beobachteten. Sie ist aber deutlich weniger stark ausgeprägt.

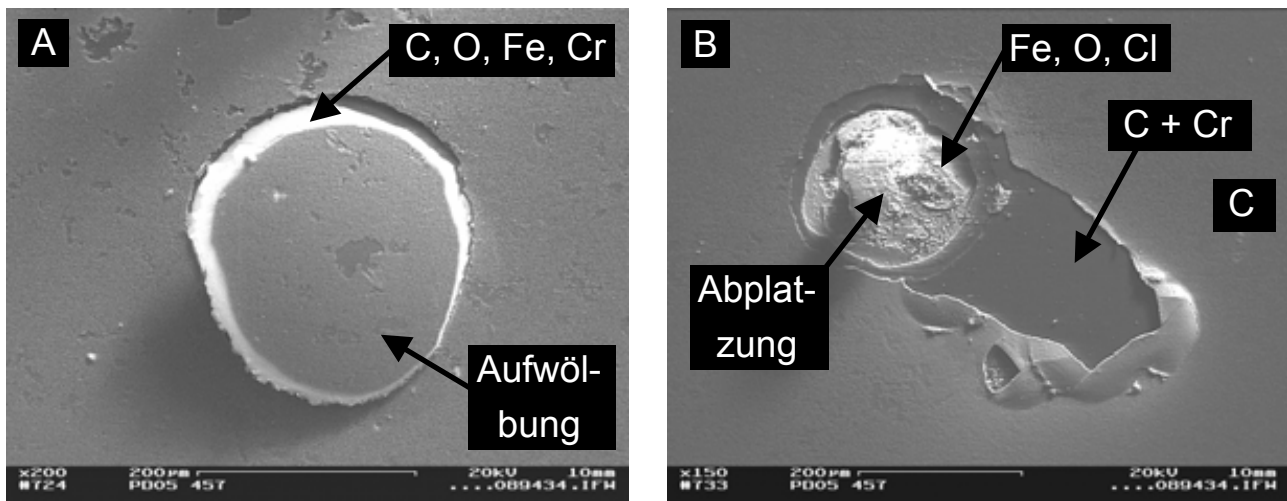


Abb. 213: Wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage nach 40 h bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905: 200x vergrößert (A) und 150x vergrößert (B)

### 7.1.3 Korund-Verschleiß

Während eines Erosionskorrosionsversuchs im Pumpendemonstrator unterliegen nicht nur die untersuchten Proben abrasivem Verschleiß sondern auch die als Feststoff dem Medium zugesetzten Korundpartikel. Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Korundpartikeln vor einem Versuch (0 h), und nach 1 h, 2 h und 20 h Beanspruchung bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  im Pumpendemonstrator ist eine deutliche Abrundung der sehr scharfkantigen Partikel schon innerhalb der ersten Stunde des Versuchs zu sehen, Abb. 214. Zwischen 1 h und 20 h ist der weitere Verschleiß an den Korundpartikeln dagegen geringer.

Daraus ergeben sich für zukünftige Versuche zwei mögliche Verfahrensweisen. Zum einen könnte das Versuchsmedium inklusive Korund stündlich erneuert werden, um so vergleichbar den Bedingungen in einer Pumpe, die im offenen System stets frisches Medium sieht, die Proben mit möglichst unverschlissenen Feststoff zu beanspruchen. Zum anderen könnte der für den Versuch eingesetzte Korund in einem einstündigen Vorversuch vorgeschädigt werden, so dass die Proben von Beginn an mit abgerundeten Korundpartikeln beansprucht werden. Dadurch wäre die Beanspruchung am Anfang deutlich weniger hart aber über die gesamte Versuchszeit konstant, vergleichbar zur Beanspruchung in einer Pumpe in einem geschlossenen System. Diese Vorgehensweise würde auch zu einer guten Reproduzierbarkeit der Versuche beitragen, da sich z.B. Änderungen der Drehzahl dann weniger auf die Abrasivität des Korunds auswirken würden. Zudem könnte auf einen häufigen Mediumswechsel verzichtet, die Versuchsdurchführung vereinfacht und auch dadurch die Reproduzierbarkeit verbessert werden. Für zukünftige Versuche wird daher die Verwendung vorbeanspruchten Korunds empfohlen.

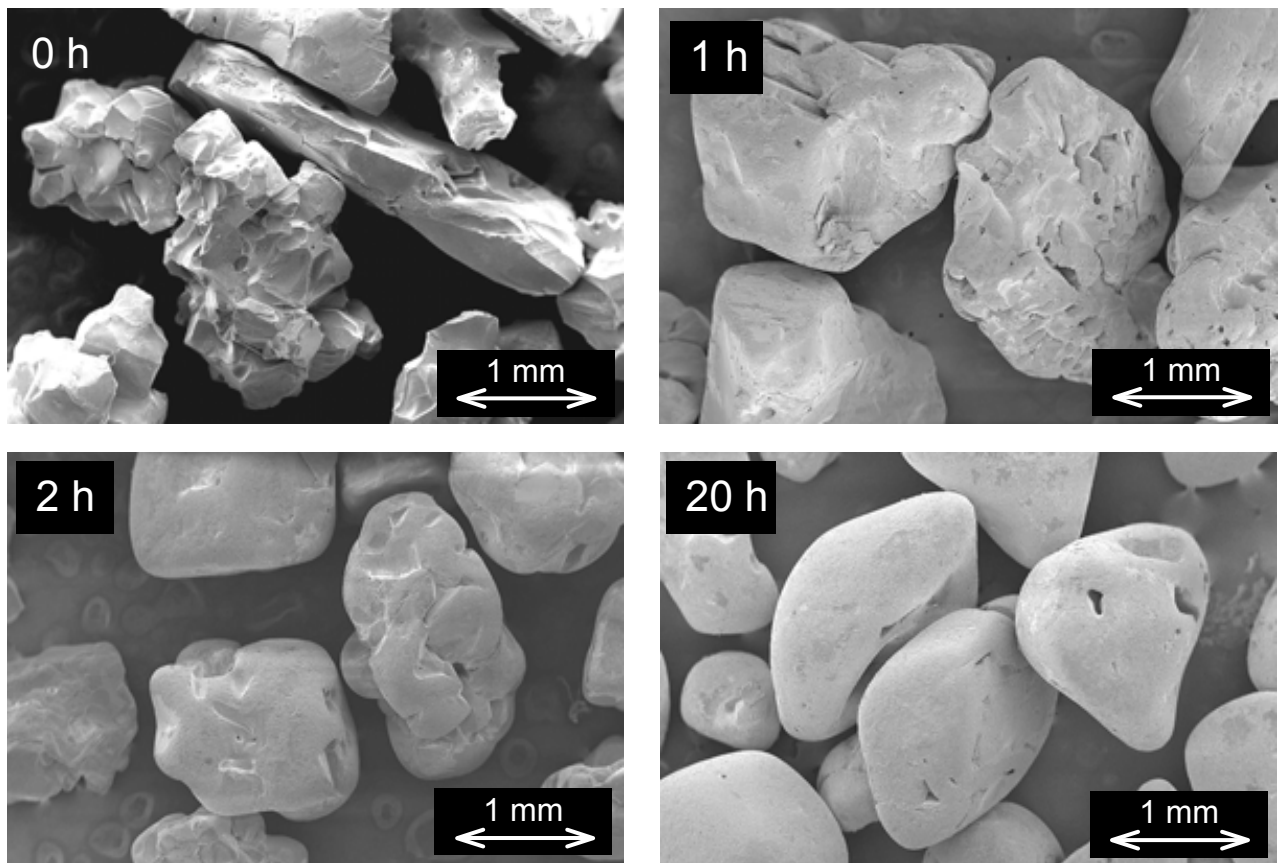


Abb. 214: Edelkorund zu verschiedenen Zeiten nach eine Beanspruchung bei  $1400 \text{ min}^{-1}$  im Pumpendemonstrator

## 7.2 Zusammenfassung

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass der Pumpendemonstrator seinen Zweck erfüllt und bei allen untersuchten Proben eine erosiv-korrosive Schädigung hervorruft. Die Beanspruchung mit Korundpartikeln führte bei der Duplex-Stahl-Probe zu abrasiv furchendem Verschleiß und bei den beschichteten Proben zu Prallverschleiß. Es kam zu Schichtabplatzungen vom Grundwerkstoff oder zu Delamination von Schichtteilen aber nicht zu einem gleichmäßigen Abtrag von Schichtmaterial durch Abrasion. Dieser wäre in Form von Furchen und Riefen auf der Oberfläche sichtbar gewesen, was bei den beschichteten Proben nicht der Fall war, jedoch bei dem zum Vergleich untersuchten Duplex-Stahl 1.4462.

Dieser wurde von den auftretenden Korundpartikeln lokal plastisch verformt und es kam zu Materialabtrag ähnlich dem bei einem Zerspanungsprozess ablaufendem Vorgang. Die Oberfläche wurde aufgeraut. Parallel kam es in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 zu geringer Korrosion. Aus dem Abstand des aufgerauten Bereichs zum Probenhalterränd konnte ein Auftreffwinkel der Partikel von etwa  $30^\circ$  ermittelt werden.

Der Schädigungsmechanismus war für die verschiedenen Schichten unterschiedlich. Bei der gradierten Zirkoniumkarbidschicht kam es im stark strömungsbeanspruchten Bereich zur Ablösung des gradierten Schichtteils von der darunterliegenden Zirkoniumhaftvermitt-

lerschicht. Das im Vergleich zu Zirkoniumkarbid duktilere Zirkonium schützte den Grundwerkstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen weitestgehend vor einer weiteren Schädigung. Daneben wurden regellos verteilte Korrosionsstellen festgestellt, die wahrscheinlich auf Schichtfehler zurückzuführen sind.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse könnte eine weitere Schichtentwicklung, mit dem Ziel eine verbesserte Widerstandsfähigkeit der Schichten gegen Erosionskorrosion mit Prallverschleiß zu erzielen, den Einbau duktiler Zwischen- oder Decklagen beinhalten. Allerdings würde dies gemäß den Ergebnissen der Schwing-Reib-Verschleiß-Versuche die Reibungs- und Verschleißseigenschaften verschlechtern.

Bei der DLC-Schicht war die Schädigung sehr stark auf den Bereich mit hoher Strömungsbeanspruchung konzentriert, in dem die Anzahl auftreffender Korundpartikel besonders hoch ist. Es kam zu lokalen Schichtabplatzungen vom Grundwerkstoff, zu Unterkorrosion und zu weiteren Schichtabplatzungen infolge des dadurch geschwächten Werkstoffverbunds. Am Ende war ein großflächiger Bereich ungeschützt und korrodierte frei. Ein besonderer Einfluss von Schichtfehlern auf diese Vorgänge wurde nicht festgestellt. Die Schädigung war bei gleicher Erosionsbeanspruchung ohne Korrosion erheblich geringer, so dass ein starker synergetischer Effekt vorhanden war. Ausgangspunkt der Schädigung war jedoch die Schädigung der Schicht durch wiederholt aufprallende Partikel.

Zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Erosionskorrosion sollte daher bei dieser Schicht in erster Linie die Erosionsbeständigkeit, z.B. durch Verbesserung von Adhäsion und Kohäsion, erhöht werden.

Die insgesamt geringste Schädigung wies die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage auf. Es kam zu lokal eng begrenztem adhäsivem Versagen der Schicht mit regelloser Verteilung über die gesamte strömungsbeanspruchte Fläche. Daraus wird gefolgert, dass Schichtfehler, die entstehungsbedingt regellos verteilt sind, beim Aufprall von Partikeln als Sollbruchstellen wirken und eine lokal eng begrenzte Schichtablösung verursachen. Im weiteren Verlauf führt die dort vorliegende Schädigung sowie Unterkorrosion vom Rand dieser Schadstellen unter die Schicht zur Schwächung des Werkstoffverbunds, so dass es bei erneutem Partikelaufrall zur Vergrößerung der Abplatzungen kommt.

Eine Weiterentwicklung dieser Schicht zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Erosionskorrosion mit Prallverschleiß sollte also auf die Verringerung von Schichtfehlern abzielen, die bei Partikelaufrall zu Abplatzungen führen. Dies kann durch direkte Rückkopplung mit Versuchen im Pumpendemonstrator geschehen, die diese Art des Verschleißes sehr gut nachstellen.

Bei geringerer Drehzahl war die Schädigung für alle Schichten insgesamt geringer aber gleichartig. Der synergetische Effekt von Erosion und Korrosion war spürbar. Eine gleich-

artige erosive Beanspruchung führte in korrosivem Medium zu einer deutlich stärkeren Schädigung als in nicht korrosivem Medium.

Da Korrosion ein stark zeitabhängiger Prozess ist, ist für zukünftige Versuche zur genaueren Untersuchung des Korrosionseinflusses eine Verlängerung der Versuchszeit und eine Verringerung der Drehzahl zu empfehlen. Auch eine Polarisation der Proben von außen, die im Pumpendemonstrator möglich ist, kann zu diesem Zweck vorgenommen werden.

Für den Einsatz PVD-/PECVD-beschichteter Bauteile in Pumpen bedeutet dies, dass die hier untersuchten Schichten zur Verwendung in Bereichen mit starkem Prallverschleiß, z.B. im Bereich der Gehäuse-Wandung gegenüber dem Laufradaustritt, bislang nicht geeignet sind. Jedoch besitzt vor allem die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage aufgrund ihrer dichten Struktur, die kaum Korrosion des Grundwerkstoffs zulässt, das Potenzial zum Schutz vor Erosions-Korrosion. Bei der Weiterentwicklung muss das Hauptaugenmerk auf die Vermeidung von Schichtfehlern gerichtet werden, die beim Aufprallen von Partikeln zu Abplatzungen führen.

### **7.3 Ausblick**

Wie zuvor beschrieben dominiert Prallverschleiß die Schädigung der beschichteten Proben im Pumpendemonstrator. Diese Art des Verschleißes ist typisch für eher spröde Hartstoffsichten wie die vorliegenden PVD- bzw. PECVD-Schichten, wenn Partikel auf die Oberfläche prallen. Es stellt sich nun die Frage, ob die entwickelten Schichten nicht unter abrasiv furchendem Verschleiß, wie er bei tangentialer erosiver Strömung auftritt und auch in Pumpen vorkommt, bessere Eigenschaften besitzen.

Diese Art des Verschleiß stellt im übrigen für duktile Werkstoffe, wie z.B. den untersuchten Duplex-Stahl 1.4462, eine deutlich höhere Beanspruchung dar als der zur Zeit im Pumpendemonstrator untersuchte Prallverschleiß. Hier könnten beständige beschichtete Werkstoffe deutliche Vorteile bringen, so dass der Grundwerkstoff die Korrosionsbeständigkeit und die Schicht den Erosionsschutz liefert. Jedoch ist bei der Beschichtung höher legierter Stähle zum Erosionsschutz mit deutlich höheren Kosten zu rechnen als für den in dieser Dissertation untersuchten 42CrMo4. Wenn dies jedoch zum Ersatz noch wesentlich teurerer Werkstoffe, wie z.B. Nickelbasis-Legierungen oder Keramiken, führt, könnte dies sich dennoch lohnen.

Ein starker erosiver Verschleiß zeigte sich an dem für die Versuche verwendeten Edelstahlbehälter (Werkstoff: X5CrNi18-10, 1.4301). Dieser war innen mit Viton beschichtet (Gummierung) und durch Außenstrom kathodisch gegen Korrosion geschützt. Nach den Versuchen wurde am Boden im Bereich starker Strömungsumlenkung mit zur Wand tangentialer Strömung ein starker erosiver Materialabtrag festgestellt, Abb. 215 und Abb. 216. Daher wird zur Zeit ein neuer Behälter gebaut, der einen austauschbaren Boden besitzt, der selbst als beschichteter Probekörper dienen kann. Dieser wird nach einer PVD-

Beschichtung die Möglichkeit bieten, die im Rahmen dieser Dissertationen untersuchten Schichten auf einem Bauteil unter abrasiv furchendem Verschleiß zu untersuchen. Darüber hinaus wird zur Zeit ein weiterer austauschbarer Bodens entworfen, der die frontbündige Montage von Proben im stark erosiv beanspruchten Bereich ermöglicht, Abb. 217. Dies soll eine Optimierung der Schichten auf abrasiv furchenden Verschleiß mit einfacher Rückkopplung durch Versuche im Pumpendemonstrator ermöglichen.

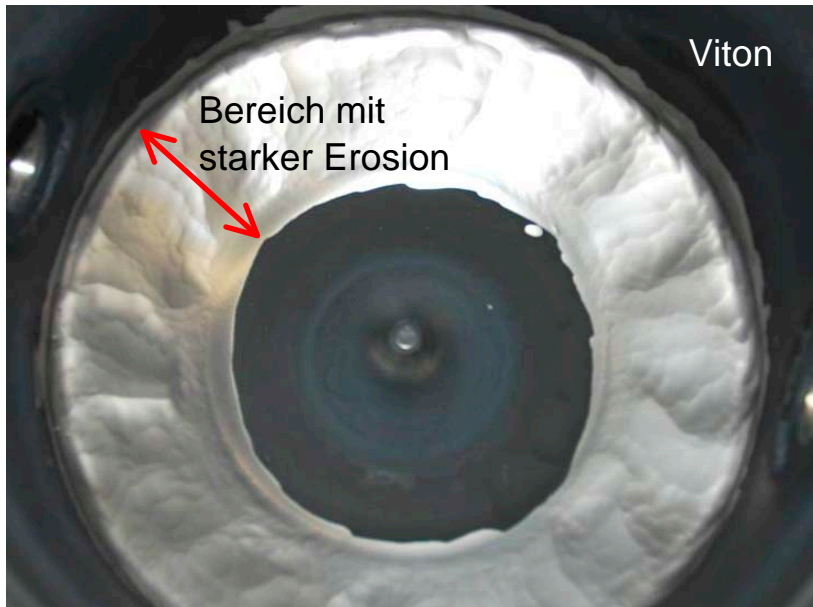


Abb. 215: Erosiver Materialabtrag am eingeschweißten Behälterboden (Draufsicht)

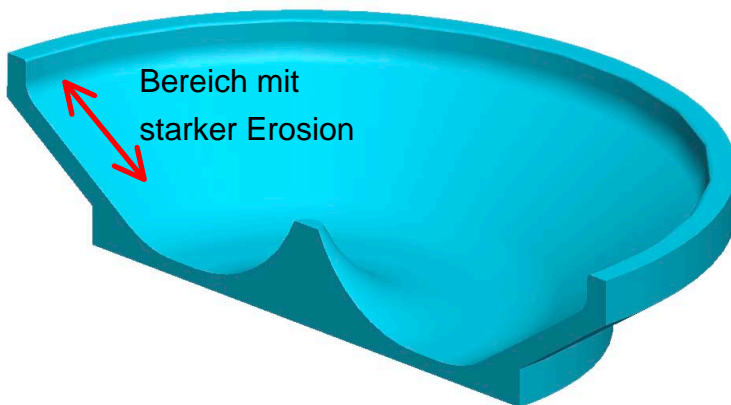


Abb. 216: Weiterentwickelter austauschbarer Behälterboden

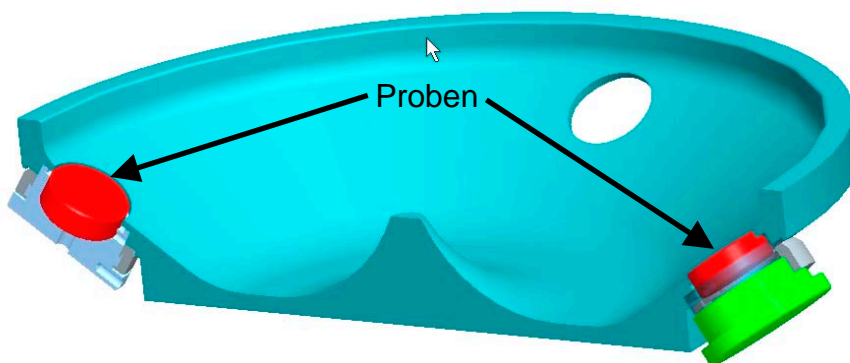


Abb. 217: Geplante Probenmontage im stark erosiv beanspruchten Bereich

## 8 Bewertungsmatrix

Um abschließend einen Überblick über die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zu geben, wurde eine Bewertungsmatrix erstellt, in der unter Verwendung der in Tab. 19 dargestellten Symbole eine **vergleichende Bewertung** der untersuchten Beschichtungen vorgenommen wird Tab. 20. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass diese Matrix nur unter den gewählten Versuchsbedingungen gültig ist und eine Zusammenfassung der Ergebnisse, wie z.B. für verschiedene Lasten bei Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchen, darstellt. Eine differenziertere Darstellung der Ergebnisse wird in der folgenden Zusammenfassung gegeben.

Tab. 19: Bewertungsschema

+++	sehr gut
++	gut
+	befriedigend
o	unbefriedigend
k.A.	keine Angaben

Tab. 20: Bewertungsmatrix für die Schichten unter den gewählten Versuchsbedingungen

Schicht		Reibungs- und Verschleißeigenschaften <sup>1</sup>					Korrosionseigensch.	
Bezeichnung	Struktur	Temp. <sup>3</sup> T>100 °C	Reibwert trocken <sup>4</sup>	Verschleiß trocken <sup>4</sup>	Reibwert feucht <sup>5</sup>	Verschleiß feucht <sup>5</sup>	Polarisa- <sup>6</sup> tionsversuch	Erosions- <sup>7</sup> Korrosion
ZrCg	MI	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	o	k.A.
ZrCg	(einfach)	+	+++	++	k.A.	k.A.	+	k.A.
ZrCg	MI-Zr	++	+++	+	k.A.	k.A.	+	k.A.
ZrCg-Ref	(einfach)	+	+++	++	++	++	+	+
DLC	-	+	++	++	++	++	++	++
CrCg-aC	MI	k.A.	o / + <sup>2</sup>	o / ++ <sup>2</sup>	+	+	+++	k.A.
ZrCg-aC	MI	k.A.	o / + <sup>2</sup>	o / ++ <sup>2</sup>	+	+	++	k.A.
CrCg-aC-H	MI-6.5	k.A.	o / + <sup>2</sup>	o / ++ <sup>2</sup>	+	+	++	k.A.
CrCg-aC-H	MI-8.0	k.A.	+++	++	++	++	+++	k.A.
CrCg-aC-H	MI-10.0	k.A.	+++	+++	++	++	+++	+++

<sup>1</sup> Schwing-Reib-Verschleißversuche mit Frequenz 20 Hz, Hub 1,5 mm, Temperatur 30 °C, Last 2 N - 50 N, Gegenkörper Siliziumnitrid-Kugel

<sup>2</sup> 100Cr6-Kugel als Gegenkörper sonst wie <sup>1</sup>

<sup>3</sup> Last 5 N, Temperatur 100 °C – 300 °C

<sup>4</sup> Luftfeuchtigkeit 5 % r.F.

<sup>5</sup> Luftfeuchtigkeit 50 % r.F., 85 % r.F., künstliches Meerwasser DIN 50905

<sup>6</sup> Polarisationsversuche in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 und bei 30 °C, polarisiert ausgehend vom freien Korrosionspotenzial bis 1200 mV<sub>H</sub>

<sup>7</sup> Erosions-Korrosionsversuche im Pumpendemonstrator bei 50 °C, 1000 min<sup>-1</sup> und 1400 min<sup>-1</sup> in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905

## 9 Zusammenfassung

Ziel der durchgeführten Untersuchungen war die Charakterisierung des Korrosions- und Verschleißverhaltens gradierter Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten auf niedriglegiertem Stahl mit tribologischen und elektrochemischen Versuchsmethoden. Dies diente der Klärung der Schädigungsmechanismen und der Weiterentwicklung der Schichten zur Anpassung des Eigenschaftsprofils an den Einsatz in mediumsberührten Bereichen von Pumpen. Die so optimierten Schichten sollten abschließend in einem neu zu entwickelnden Erosions-Korrosions-Versuchsstand unter anwendungsnahen Bedingungen vergleichend untersucht werden. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde eine Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten PVD-beschichteter niedriglegierter Stähle in Pumpen angestrebt. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen noch einmal zusammenfassend dargestellt.

### Korrosionsverhalten:

Ein Ergebnis der Korrosionsversuche ist, dass bei keiner der untersuchten Schichten eine Korrosion der Schicht selbst festgestellt wurde. Aufgrund des Nichtmetallcharakters des Chromkarbids und des Zirkoniumkarbids sowie des Kohlenstoffs selbst, die wesentlicher Bestandteil der Schichten sind und sich nicht elektrochemisch auflösen, verhielten sich alle Schichten unter den gewählten Versuchsbedingungen elektrochemisch inert.

Der **Versagensmechanismus** war für alle Werkstoffverbunde ähnlich. Durch Mikroporositäten und Schichtfehler, die mittels Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen und in manchen Fällen auf Fehler des Grundwerkstoffs zurückgeführt werden konnten, drang Korrosionsmedium bis zur Haftvermittlerschicht und zum Grundwerkstoff vor. Dort kam es zur Korrosion unter der Schicht. Dies führte bei guter Haftung und Kohäsion der Schicht zum langsamen Fortschritt der Korrosion unter der Schicht und zum Einbrechen der Schicht in immer größer und tiefer werdende Löcher im Grundwerkstoff. In anderen Fällen ließen voluminöse Korrosionsprodukte aber auch die oberen Lagen der Schicht von der Haftvermittlerschicht bzw. die Schicht selbst vom Grundwerkstoff abplatzen. Der erste Fall kann als kohäsives Versagen der Schicht gedeutet werden, welches z.B. bei der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht mit Zirkoniumzwischenlagen großflächig auftrat aber auch bei der gradierten Multilayer-Zirkoniumkarbidschicht beobachtet wurde. Im zweiten Fall kann von Delamination gesprochen werden, die bei keiner der untersuchten Schichten in größerem Umfang zu beobachten war.

Eine **Multilayer-Struktur** erwies sich als vorteilhaft für das Korrosionsschutzvermögen der Schichten und verringerte die Anzahl der Fehlstellen, die im Polarisationsversuch zu Korrosion führten, sowie die dort gemessenen Stromdichten. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass eine **Plasmanitrierung** des Grundwerkstoffs die Korrosionsstromdichten im freien Korrosionspotenzial verringert, die Fehlertoleranz erhöht und ein insgesamt verbessertes Korrosionsverhalten der Werkstoffverbunde bewirkt. Die Ursache dafür ist zum einen in einer verbesserten Haftung zu sehen, die den Korrosionsfortschritt unter der



Schicht bremst. Zum anderen besitzt der in der Oberfläche des Stahl angereicherte Stickstoff eine alkalisierende Wirkung. Das bedeutet, dass das Korrosionsmedium bei Kontakt des Stahls mit diesem so verändert wird, dass es weniger korrosiv wirkt.

Im Vergleich zu den zu Beginn der Schichtentwicklung untersuchten etwa 3 µm dicken gradierten Zirkoniumkarbidschichten wiesen **wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff-Decklage** und einer Schichtdicke von 10 µm das unter den gewählten Versuchsbedingungen beste Korrosionsschutzvermögen auf. Für diese Schichten waren nach Polarisationsversuchen in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 keine Korrosionsstellen festzustellen und die Stromdichten während der Versuche waren äußerst gering. Als Grund für die guten Versuchsergebnisse konnten zum einen die kohlenstoffreichen Zwischenlagen dieser Schichten ermittelt werden, die durchgängige Schichtfehler verhinderten. Zum anderen zeichneten sich die Schichten durch den relativ störungsfreien Einbau von Partikeln (Staub, etc.) aus, so dass solche Fehler in der Schicht nicht zu Korrosionsstellen führten. Außerdem wirkte sich die gute Haftung und gute Kohäsion der Schichten positiv aus.

#### **Reibungs- und Verschleißverhalten:**

Für den Einsatz PVD-beschichteter niedriglegierter Stähle in mediumgeschmierten Reibkontakten sind nicht nur die Korrosionseigenschaften sondern auch die **Reibungs- und Verschleißeigenschaften** von Bedeutung. Besonders bei störfallbedingter Mangel-schmierung treten hier extreme Beanspruchungen bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, wie z.B. erhöhten Temperaturen und unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten, auf. Daher wurden verschiedene Einflüsse auf das Reibungs- und Verschleißverhalten gradiert-ter Zirkoniumkarbid- und Chromkarbidschichten auf niedriglegiertem Stahl mittels **Schwing-Reib-Verschleiß-Versuchen** untersucht.

Ein Fragestellung war welcher **Verschleißmechanismus** zur Schädigung der Schichten führt. Dies wurde grundlegend durch Versuche mit steigender Last an einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht untersucht. Bis zu einer Last von 20 N war der vorherrschende Verschleißmechanismus abrasiver furchender Verschleiß. Bei höherer Last kam es zu kohäsivem Versagen der Schicht infolge hoher Flächenpressung. Anschließend trat adhäsiver Verschleiß im Reibkontakt der Kugel mit der freigelegten weichen Haftvermittlerschicht aus Zirkonium auf. Eine wichtige Erkenntnis aus diesen Versuchen ist, dass metallische Zwischenlagen, wie z.B. reine Zirkoniumzwischenlagen, die bei einer der untersuchten Schichten vorlagen, von Nachteil sind, da sie frühzeitig zu adhäsivem Verschleiß führen. Dies beschleunigt den Gesamtverschleiß und führt zu früherem Versagen der Schicht.

In trockener Luft mit 5 % r.F. wurden für gradierte Zirkoniumkarbidschichten und industrielle DLC-Schichten sehr geringe Reibwerte unter 0,1 gemessen. Dies wurde auf eine Trockenschmierwirkung des bei der Reibung entstehenden grafitähnlichen Kohlenstoffs zurückgeführt. Bei Erhöhung der Proben temperatur auf 100 °C bis 300 °C verstärkte sich

dieser Effekt, der Reibwert wurde noch geringer, aber die Schichten verschlissen sehr viel schneller. Sie versagten schon nach weniger als 1000 von 100.000 Zyklen. Dennoch trat durch die **erhöhten Temperaturen** keine dauerhafte Veränderung der Schichten ein, die sich auf das Reibungs- und Verschleißverhalten bei 30 °C auswirkte. Das bedeutet die Ergebnisse der Versuche bei 30 °C auf zuvor bei 300 °C beanspruchten Proben unterschieden sich nicht von den Ergebnissen, die bei 30 °C vor der Beanspruchung bei 300 °C ermittelt wurden.

Anhand einer gradierten Zirkoniumkarbidschicht wurde der **Einfluss unterschiedlicher Zwischenmedien** im Reibkontakt im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff untersucht. Vergleichende Versuche mit dem unbeschichteten Vergütungsstahl 42CrMo4 ergaben, dass die Korrosivität des Zwischenmediums dessen Verschleißverhalten dominiert. Je korrosiver das Zwischenmedium war, desto höher war der Verschleiß. Bei den Versuchen mit gradierten Zirkoniumkarbidschichten auf 42CrMo4 dominierte dagegen unter den gewählten Versuchsbedingungen der Einfluss der Viskosität des Zwischenmediums das Verschleißverhalten. Je höher die Viskosität des Zwischenmediums war, desto geringer war der Verschleiß. Im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff wurde der Verschleiß durch die Beschichtung auf etwa ein Viertel reduziert. Eine den Verschleiß an beschichteten Proben verstärkende Wirkung überlagerter Korrosion wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht festgestellt. Jedoch müssen beim Einsatz in Pumpen unter vergleichbaren Bedingungen die möglichen Auswirkungen eines längeren Kontakts mit einem korrosiven Medium berücksichtigt werden.

Der **Wasserstoffgehalt** von kohlenstoffhaltigen Schichten beeinflusst maßgeblich das Reibungs- und Verschleißverhalten dieser Schichten. Daher wurden wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschichten im Vergleich zu wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass im Hinblick auf den Reibwert mit keramischem Gegenkörper die wasserstoffhaltigen den wasserstofffreien Schichten vor allem bei geringen Luftfeuchtigkeiten überlegen sind. Unter diesen Bedingungen sind die Reibwerte der wasserstoffhaltigen Schichten mit Reibwerten um 0,1 bis zu 10 mal geringer. In feuchter Luft mit 85 % r.F. und in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind die Unterschiede im Reibwert dagegen weniger stark ausgeprägt.

Der Schichtverschleiß mit **keramischem Gegenkörper** ist vor allem bei 5 % r.F. aber auch bei 50 % r.F. für die wasserstoffhaltigen Schichten deutlich geringer als für die wasserstofffreien Schichten. Auch der Gesamtverschleiß an Kugel und Schicht zusammen ist in trockener bis feuchter Luft bei den wasserstofffreien Schichten um den Faktor 10 bis 20 höher als bei den wasserstoffhaltigen. In künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 sind die Unterschiede im Verschleiß dagegen nicht mehr signifikant.

Mit Blick auf den Einsatz solcher Schichten in mediumsgeschmierten Reibkontakten in Pumpen kann geschlussfolgert werden, dass der Wasserstoffgehalt der Schichten im Normalbetrieb eine eher untergeordnete Rolle spielt. Jedoch ist beim Auftreten außerge-

wöhnlicher Betriebszustände, wie z.B. Trockenlauf durch Mediumsmangel, für eine wasserstoffhaltige Schicht mit deutlich geringerem Verschleiß und damit verbunden mit einer deutlich geringeren Beschädigung zu rechnen.

Bei Versuchen mit Kugeln aus Wälzlagerstahl **100Cr6 als Reibpartner** wurde festgestellt, dass die Reibwerte der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht in Kombination mit diesen sehr viel geringer waren als mit keramischen Siliziumnitrid-Kugeln. Vor allem unter trockenen Bedingungen bei 5 % r.F. war der Reibwert der wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschicht mit 100Cr6-Kugel deutlich geringer als mit Siliziumnitrid-Kugel. Dieses Verhalten wurde auf die Ausbildung einer Eisenoxid-Zwischenschicht im Reibkontakt zurückgeführt, die aus oxidiertem Kugelabrieb bestand. Durch trennende Wirkung der harten Eisenoxidpartikel in Verbindung mit der harten Schicht wurde der Reibwert reduziert, jedoch kam es zu hohem Verschleiß an der 100Cr6-Kugel, der sich in einer starken Kugelabplattung äußerte. Der Verschleiß der Schicht selbst war dagegen im Reibkontakt mit einer 100Cr6-Kugel sehr gering. Bei den wasserstoffhaltigen gradierten Zirkoniumkarbidschichten war dagegen kein signifikanter Einfluss des Gegenkörpermaterials auf den Verschleiß feststellbar.

**Die wasserstofffreien gradierten Multilayer-Chromkarbidschichten mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage** stellen das Ergebnis der Schichtentwicklung am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen dar, die auf Basis der im Rahmen dieser Dissertation am Institut für Werkstoffkunde durchgeführten Untersuchungen erfolgte. Diese Schichten kombinieren die guten Trockenschmiereigenschaften und geringen Reibwerte der wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Decklage, die sich vergleichbar den gradierten Zirkoniumkarbidschichten verhält, mit der Härte, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit der wasserstofffreien gradierten Chromkarbidschichten, die den Unterbau für die Kohlenstoff-Decklage bilden. Für den Einsatz in mediumsgeschmierten Reibkontakten von Pumpen sind dies gute Voraussetzungen. Vor allem unter dem Aspekt einer Mangelschmierung bei Betriebsstörungen sind die guten Trockenlaufeigenschaften dieser Schichten von Vorteil. Die große Schichtdicke bietet darüber hinaus Reserven für diesen Fall. Aber auch im Normalbetrieb kann mit einer Reduktion von Reibung und Verschleiß gerechnet werden, wie die Versuche zum Zwischenmediumseinfluss aufzeigten.

### **Erosions-Korrosions-Beanspruchung:**

Zur anwendungsnahen Untersuchung dieser Schichten wurde ein neuer Versuchsstand entwickelt, der eine Erosions-Korrosions-Beanspruchung beschichteter Proben ermöglicht. Als ein Ergebnis der durchgeführten Versuche über 40 h kann festgehalten werden, dass dieser **Pumpendemonstrator** seinen Zweck erfüllt und bei allen untersuchten Proben eine erosiv-korrosive Schädigung hervorrief. Die Beanspruchung mit Korundpartikeln führte bei einer zum Vergleich untersuchten Duplex-Stahl-Probe zu abrasiv furchendem Verschleiß und bei beschichteten Proben zu Prallverschleiß. Dabei kam es zu Schichtabplatzungen vom Grundwerkstoff oder zu Delamination von Schichtteilen aber zu keinem

gleichmäßigen Abtrag von Schichtmaterial durch Abrasion. Dies wäre z.B. für Lebensdauerextrapolationen wünschenswert. Bei Verringerung der Drehzahl war die Schädigung für alle Schichten insgesamt geringer aber gleichartig. Der synergetische Effekt von Erosion und Korrosion war spürbar. Eine gleichartige erosive Beanspruchung führte in korrosivem Medium zu einer stärkeren Schädigung durch zahlreichere Schichtabplatzungen und größere freigelegte Bereiche als in wenig korrosivem Medium.

Die insgesamt geringste Schädigung der drei in korrosivem Medium untersuchten Werkstoffverbunde wies die **wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage** und 10 µm Schichtdicke auf. Bei Erosionsbeanspruchung in künstlichem Meerwasser nach DIN 50905 kam es bei dieser Schicht zu geringem, lokal eng begrenztem adhäsivem Versagen der Schicht mit regelloser Verteilung über die gesamte strömungsbeanspruchte Fläche. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass Schichtfehler, die entstehungsbedingt regellos verteilt sind, beim Aufprall von Partikeln als Sollbruchstellen wirkten und eine lokal eng begrenzte Schichtablösung verursachten.

Für den Einsatz PVD-beschichteter Bauteile in Pumpen bedeutet dies, dass die hier untersuchten Schichten zur Verwendung in Bereichen mit starkem Prallverschleiß, z.B. im Bereich der Gehäuse-Wandung gegenüber dem Laufradaustritt, bislang nicht geeignet sind. Jedoch besitzt vor allem die wasserstofffreie gradierte Multilayer-Chromkarbidschicht mit wasserstoffhaltiger Kohlenstoff-Decklage aufgrund ihrer dichten Struktur, die kaum Korrosion des Grundwerkstoffs zulässt, das Potenzial zum Schutz vor Erosions-Korrosion. Bei der Weiterentwicklung muss das Hauptaugenmerk auf die Vermeidung von Schichtfehlern gerichtet werden, die beim Aufprallen von Partikeln zu Abplatzungen führen.

Da Korrosion ein stark zeitabhängiger Prozess ist, ist für zukünftige Versuche zur weiteren Untersuchung des Korrosionseinflusses eine Verlängerung der Versuchszeit und eine Verringerung der Drehzahl zu empfehlen. Auch eine Polarisation der Proben von außen, die im Pumpendemonstrator möglich ist, kann zu diesem Zweck vorgenommen werden.

**Zusammenfassend** kann festgehalten werden, dass der Einsatz PVD-beschichteter niedriglegierter Stähle in mediumsberührten Bereichen von Pumpen abhängig von Medium und Einsatzbedingungen möglich erscheint. Zu Beginn der Schichtentwicklung wurden bei ca. 3 µm dicken Schichten in Polarisationsversuchen noch zahlreiche Korrosionsstellen und hohe Stromdichten festgestellt. Am Ende der Schichtentwicklung stehen 10 µm dicke Multilayer-Schichten zur Verfügung, die unter den gewählten Versuchsbedingungen im Polarisationsversuch nur sehr geringe Stromdichten ergeben und nach dem Versuch keine Korrosionsstellen mehr aufweisen. Für den konkreten Einsatzfall muss jedoch die Korrosivität des Mediums und aufgrund der Zeitabhängigkeit von Korrosionsprozessen auch das Verhalten bei längerem Kontakt mit einem korrosiven Medium, wie er für den Einsatz in Pumpen typisch ist, berücksichtigt und die Schichtentwicklung eventuell dahingehend weiter voran getrieben werden.

Die Reibungs- und Verschleißeigenschaften im mediumgeschmierten Reibkontakt sind ebenfalls vielversprechend. Die entwickelten Schichten verbessern sowohl unter Betriebsbedingungen als auch bei störfallbedingter Mangelschmierung das Reibungs- und Verschleißverhalten gegenüber unbeschichtetem Stahl. Sie reduzieren gemäß den durchgeführten Untersuchungen abhängig von der Beanspruchung den Reibwert und bieten einen sehr guten Verschleißschutz.

Weiterhin wurde unter Einsatz des neu entwickelten Pumpendemonstrators eine Erosions-Korrosions-Beanspruchung erfolgreich nachgestellt. Dabei wurde bei den entwickelten 10 µm dicken Schichten, die im Polarisationsversuch ein sehr gutes Korrosionsverhalten aufwiesen, Prallverschleiß an Schichtfehlern in Verbindung mit Korrosion festgestellt. Daher ist der Einsatz unter vergleichbaren Bedingungen, wenn sehr harte Partikel in korrosivem Medium auf die Oberfläche prallen, noch nicht zu empfehlen. Aber es ist Entwicklungspotenzial vorhanden, so dass bei Vermeidung der den Prallverschleiß bedingenden Schichtfehler auch hier ein Einsatz möglich erscheint. Außerdem könnte die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten unter eher furchendem abrasivem Verschleiß bei tangentialer Strömung, wie sie für die Zukunft geplant ist, eine bessere Eignung der Schichten für diese Bedingungen ergeben.

Für den zukünftigen Einsatz PVD-beschichteter Werkstoffe in Pumpen müssen die Möglichkeiten nicht nur unter technischen sondern auch unter **wirtschaftlichen Gesichtspunkten** im Einzelfall geprüft werden. Dies kann auf zwei Arten geschehen. Zum einen kann ein bereits eingesetztes Bauteil, z.B. aus einem hochlegierten Stahl, zusätzlich PVD-beschichtet werden, um die Standzeit zu verlängern, so dass die Einsparungen an Reparatur- und Ersatzteilkosten die Kosten der Beschichtung überwiegen. Zum anderen könnte ein PVD-beschichteter, kostengünstiger, niedriglegierter Stahl einen teuren, hochlegierten Stahl ersetzen. Erscheint der Ersatz in dieser Weise technisch sinnvoll muss ein Vergleich der Gesamtkosten für das entsprechende Bauteil durchgeführt werden. Dieser muss die Halbzeugkosten, die Fertigungskosten, die Beschichtungskosten und die Standzeit berücksichtigen. Dabei gilt, je teurer der zu ersetzende Werkstoff ist desto eher lohnt sich der Ersatz durch einen kostengünstigen PVD-beschichteten Stahl mit vergleichbarer oder sogar höherer Standzeit.

Bei großen Stückzahlen die seriell beschichtet werden ist eine geringe Beschichtungsdauer, die im wesentlichen von der Schichtdicke abhängt, von Vorteil, so dass dünnere Schichten günstiger sind und eine Schichtentwicklung in diese Richtung sinnvoll erscheint. Bei geringer Stückzahl, Einzelteilmontage oder paralleler Beschichtung vieler kleiner Bauteile ist der Einfluss der Beschichtungsdauer auf die Gesamtkosten dagegen nur gering. Die Komplexität des Schichtaufbaus (z.B. eine Multilayer-Struktur) ist heutzutage für die Beschichtungskosten eher von untergeordneter Bedeutung. Denn infolge des hohen Entwicklungsstands moderner PVD-Anlagen, bei denen die Schichtabscheidung vollautomatisch nach dem in der Schichtentwicklung festgelegten Programm erfolgt, erfordert ein komplexer Schichtaufbau bei gleicher Schichtdicke die gleiche Beschichtungszeit wie ein weniger komplexer.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Johann F. Gülich, *Kreiselpumpen – Handbuch für Entwicklung, Anlagenplanung und Betrieb*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999
- [2] W. H. Faragallah, *Kreiselpumpenkonstruktionen*, Verlag und Bildarchiv Faragallah 2006
- [3] Sulzer Pumps Ltd., *Centrifugal Pump Handbook*, Second Edition, Elsevier Verlag 1998
- [4] K. W. Mertz, H. A. Jehn, *Praxishandbuch moderne Beschichtungen*, Carl Hanser Verlag München Wien 2001
- [5] H. W. Höppel, *Dissertation: Schädigungsmechanismen und hydroabrasives Verschleißverhalten unterschiedlicher Hartstoffschichtsysteme*, Erlangen 1997
- [6] VDI-Richtlinie 2840, *Kohlenstoffschichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*, Verein Deutscher Ingenieure, November 2005
- [7] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, *PVD-Niedertemperaturbeschichtung für Bauteile zur Integration tribologischer Funktionen in die Oberfläche*, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 2004
- [8] M. Möller, *Dissertation: Untersuchungen zur Leistungssteigerung von Hybrid-Wälzlagern im Trockenlauf durch PVD-Beschichtungen*, Werkstoffwissenschaftliche Schriftenreihe Band 47, RWTH Aachen 2001
- [9] G. Erkens, *PVD-Prozesstechnik zur Beschichtung von Spindellagern unter 160 °C*, CemeCon GmbH Aachen 1998
- [10] K. Schröder, *Dissertation: Werkstoffabtrag bei turbulenten Spaltströmungen in Pumpen*, TU Darmstadt 1996
- [11] C. Weber, *Dissertation: Simulation des hydroabrasiven Materialabtrages in hydraulischen Strömungsmaschinen*, TU München 2001
- [12] R. Kießling, *Dissertation: Zur Modellierung und Simulation des hydroabrasiven Verschleißes ringförmiger Strömungsspalte*, Universität Erlangen-Nürnberg 1994
- [13] W. Prechtel, *Dissertation: Verschleißverhalten mehrphasiger Werkstoffe unter hydroabrasiven Bedingungen*, Universität Erlangen-Nürnberg 2001
- [14] C. Berger, M. Gugau, J. Ellermeier, *Untersuchungen zur verbesserten Dimensionierung von Bauteilen unter Schwingungsrissskorrosionsbelastung in wässrigen Medien*, AiF-Abschlussbericht Vorhaben-Nr. 11541N, TU Darmstadt 2002

- 
- [15] C. Friedrich, *Dissertation: Tribologische Problemlösungen mit PVD-Hartstoffschichten zum Verschleißschutz*, TU Darmstadt 1998
  - [16] DIN 50 320, *Verschleiß – Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes*, Deutsche Norm Dez. 1979
  - [17] H. Wiegand, G. Heinke, *Der metallische Verschleiß und Methoden zu seiner Untersuchung*, Metall, Darmstadt 1966
  - [18] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen: *Korrosionsschadenkunde*, VDI-Buch Springer Verlag, Berlin 1998
  - [19] J. R. Scully, R. G. Kelly, D. Shoesmith, R. Buchheit: *Electrochemical Techniques In Corrosion Science And Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York 2003.
  - [20] VDI-Richtlinie 3824, *Qualitätssicherung bei PVD- und CVD-Hartstoffbeschichtungen - Blatt 2 „Anforderungen an zu beschichtende Werkzeuge und Bauteile“*, Verein Deutscher Ingenieure, 1997
  - [21] F. Sittner, *Dissertation: Elektrochemische Untersuchungen zur Porosität von Nanoschichten auf Kohlenstoff-Basis*, Marbug/Lahn 2005
  - [22] C. Escher, *Hartstoffbeschichtung von Werkzeugen*, 2005
  - [23] J.J. Li, C.Z. Gu, H.Y. Ping, H.H. Wu, W.T. Zheng, Z.S. Jin: „Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures“, Elsevier 2005
  - [24] Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, *Influence of environmental parameters on the frictional behaviour of DLC coatings*, Surface and Coatings Technology Nr. 94-95, 1997
  - [25] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976
  - [26] Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, *A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films*, Surface and Coatings Technology Nr. 82, 1996
  - [27] Friatec-Rheinhütte, *Internethomepage der Fa. Friatec-Rheinhütte*, Stand Sept. 2007
  - [28] D. T. van Bebber, *Dissertation: PVD-Schichten in Verdrängereinheiten zur Verschleiß- und Reibungsminimierung bei Betrieb mit synthetischen Estern*, RWTH Aachen 2003
  - [29] D. Klaffke, *On the Influence of Some Test Parameters on the Result of Oscillating Sliding Tests*, Tribotest Journal Nr. 1-6, 1999

- [30] Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, *An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings*, Surface and Coatings Technology Nr. 86-87, 1996
- [31] A. Erdemir, *The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films*, Surface and Coatings Technology Nr. 146-147, 2001
- [32] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu, *Friction behaviours of hydrogenated diamond-like carbon film in different environment sliding against steel ball*, Applied Surface Science Nr. 2.005.249, 2005
- [33] D. Klaffke, *Aus Wissenschaft und Forschung - Tribologisches Verhalten verschiedener metallischer Werkstoffe in Salzwasser*, Tribologie und Schmierungstechnik Nr. 053.2006.2, 2006
- [34] R. Wittorf, Th. Schneider, J. Brand, D. Klaffke, *Aus Wissenschaft und Forschung - Tribologisches Verhalten von DLC-Schichten in wässrigen Salzlösungen*, Tribologie und Schmierungstechnik Nr. 053.2006.4, 2006
- [35] H. Sander, M. Hartelt, D. Klaffke, *Aus Leaf Choppin - Influence of Temperature and Relative Humidity on the Friction and Wear of Unlubricated Reciprocating Sliding Steel/ Steel Couples*, Tribotest Journal Nr. 4-10, 2004
- [36] J. C. A. Batista, M. C. Joseph, C. Godoy and A. Matthews, „Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel“, Wear, Volume 249, Issues 10-11, November 2001, Pages 971-979
- [37] B. Podgornik, J. Vizintin, O. Wänstrand, M. Larsson, S. Hogmark, H. Ronkainen and K. Holmberg, „Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel“, Wear, Volume 249, Issues 3-4, May 2001, Pages 254-259
- [38] E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Maes, N. Bagcivan, *Aus der Praxis für die Praxis - Einfluss von Silizium-Dotierungen auf das Reibungsverhalten von kohlenstoffbasierten PVD-Beschichtungen*, Tribologie und Schmierungstechnik Nr. 052.2005.6, 2005
- [39] A. Schrey, *Dissertation: Dünne Hartstoffschichten zum Korrosionsschutz*, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 1993
- [40] Z. Zhou et al., Wear 263 (2007) 1328
- [41] W.-D. Münz et al., Surface Engineering, 17 (2001) 15
- [42] W.-D. Münz et al. Surface and Coatings Technology, 125 (2000) 269
- [43] J. Minemasa, T. Kumakiri, Surface and Coatings Technology, 49 (1991) 496



- 
- [44] C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology*, 76 (1995) 623
- [45] Shen-Chih Lee, Wie-Yu Ho, G.D. Lai, *Materials Chemistry and Physics* 42 (1996) 266
- [46] J.M. Soro, L. Lelait, J.C. van Duysen, G. Zacharie, J. von Stebut, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998) 1490
- [47] L. Wang, K.S. Nam and S.C. Kwon, *Vacuum* 63 (2001) 469
- [48] Y. He, I. Apachitei, J. Zhou, T. Walstock and J. Duszczek, „The influence of the depth of a plasma nitrided layer in tool-steel substrate on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN coating“, Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands, 2007
- [49] L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti and P.A.P. Nascente, „Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel“, *Thin Solid Films*, Volume 515, Issue 3, 23 November 2006, Pages 1093-1096
- [50] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, *Technol. Rep. Kansai Univ.* 27 (1986) 135
- [51] Ellina Lunarska, O. Czerniajewa and A. Nakonieczny, „Effect of plasma nitriding and TiN plasma deposition on stress corrosion cracking of 40HM steel“, *Vacuum* 63 (2001) 469-473
- [52] N. Dingremont, E. Bergmann, M. Hans and P. Collignon, „Comparison of the corrosion resistance of different steel grades nitrided, coated and duplex treated“, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 218-224
- [53] A. Leineweber, T. Liapina, T. Gressmann, M. Nikolussi, and E.J. Mittemeijer. „Phase transformations and interstitial atom diffusion in iron-nitride, iron-carbonitride and iron-carbide layers“, *Advances in Science and Technology*, 46 (2006) 32
- [54] T. Gressmann, M. Wohlschlägel, S. Shang, U. Welzel, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, and Z.-K. Liu, „Elastic anisotropy of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and elastic grain interaction in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-y</sub> layers on  $\alpha$ -Fe: first-principles calculations and diffraction stress measurements“, *Acta Mater* 55 (2007) 5833
- [55] B.D. Jana, M.M. Stack, „Modelling impact angle effects on erosion–corrosion of pure metals: Construction of materials performance maps“, *Wear* 259 (2005) 243–255
- [56] I. Finnie, „Some observations on the erosion next term of ductile metals“, *Wear* 19 (1972) 81-90

- 
- [57] G. Sundararajan, P. G. Shewmon, „A new model for the erosion next term of metals at normal incidence“, *Wear* 84 (1983) 237
- [58] R. Malka, S. Nesic, Daniel A. Gulino, „Erosion–corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow“, *Wear* 262 (2007) 791–799
- [59] Diana Lopez, N. Falleiros, A. Tschiptschin, „Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels“, *Wear* 263 (2007) 347–354
- [60] H.W. Wang and M.M. Stack, „Corrosion of PVD TiN coatings under simultaneous erosion in sodium carbonate/bicarbonate buffered slurries“, *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 141–146
- [61] M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, „The influence of substrate material on the erosion resistance of TiN coated tool steels“, *Wear* 186-187 (1995) 189-194
- [62] A. Leyland and A. Matthews, „Thick Ti/TiN multilayered coatings for abrasive and erosive wear resistance“, *Surface and Coatings Technology* 70 (1994) 19-25
- [63] Diana Lopez, C. Sanchez, A. Toro, „Corrosion–erosion behavior of TiN-coated stainless steels in aqueous slurries“, *Wear* 258 (2005) 684–692
- [64] Y. Purandare, M.M. Stack, P. Hovsepian, „A study of the erosion–corrosion of PVD CrN/NbN superlattice coatings in aqueous slurries“, *Wear* 259 (2005) 256–262
- [65] Bargel Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000
- [66] M. Gugau, J. Ellermeier, C. Berger, „Rost- und säurebeständige Stähle unter Komplexbeanspruchung“, Teil 1, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 33 (2002) 381-394, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [67] M. Gugau, J. Ellermeier, M. Scholz, C. Berger, E. Schlücker, L. Depmeier, „Rost- und säurebeständige Stähle unter Komplexbeanspruchung“, Teil 2, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 37 (2006) 209-224, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [68] E. Schlücker, L. Depmeier, J. Ellermeier, „Fatigue behaviour of high pressure parts from different steel types in different chemicals“, 4th International Symposium on High Pressure Technology and Chemical Engineering, 22-25 (2002), Venice, Italy
- [69] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle - Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, 3. Auflage, Berlin 1990.
- [70] G. W. Stachowiak, *Wear – Materials, Mechanisms And Practice*, John Wiley & Sons 2005

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben:

Name: Oliver Durst  
Geburtsdatum: 25.09.1974  
Geburtsort: Groß-Gerau  
Familienstand: Ledig

## Ausbildung und Beruf:

1981 – 1985	Grundschule Michelstadt
1985 – 1987	Förderstufe an der Theodor-Litt-Schule Michelstadt
1987 – 1994	Gymnasium Michelstadt
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife – Abitur
1994 – 1995	Grundwehrdienst
1995 – 2001	Studium des allgemeinen Maschinenbaus an der Technischen Universität Darmstadt, Abschluss: Diplom, September 2001
1999 – 2001	Studentische Hilfskraft am Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt in der Abteilung Oberflächentechnik und Korrosion
seit 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde Abteilung Oberflächentechnik und Korrosion sowie an der staatlichen Materialprüfungsanstalt der TU Darmstadt